

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-211234

(43)Date of publication of application : 20.08.1996

(51)Int.Cl.

G02B 6/00

G02B 6/00

C08F 2/46

C08F220/20

C08F265/00

C08L 33/16

(21)Application number : 07-217391

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 25.08.1995

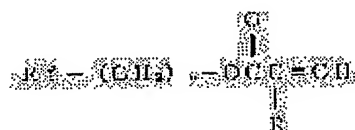
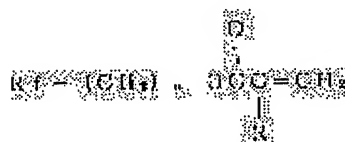
(72)Inventor : HASHIMOTO YUTAKA
KAMEI MASAYUKI
BABA TOSHIHIKO

(54) OPTICAL TRANSMITTING FIBER

(57)Abstract:

PURPOSE: To easily prepare a resin composite having such viscosity that satisfies requirements of coating facilities and coating thickness for core wires, and moreover, to enable production of an optical transmission fiber having a larger aperture and a large diameter by adjusting the polymn. degree and/or amt. of a fluorine-contg. polymer so as to control the viscosity of the resin composite to a desired value.

CONSTITUTION: The resin composite for the sheath consists of a fluorine-contg. copolymer of fluorine-contg. (meth)acrylate expressed by formula I and mono(meth)acrylate having one or more substituents of >3 carbon number for ester part. Or, the resin composite for the sheath consists of a fluorine-contg. (meth)acrylate expressed by formula II, mono(meth)acrylate having on or more substituents having >3 carbon number for ester part, and polyfunctional monomers having two (meth)acryloyl groups and contains >30wt.% fluorine atoms. In formula, R_f is a fluorinated aliphatic group having 1-20 carbon number, (n) is an integer 0-6, R is H, CH₃, or F.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-211234

(43) 公開日 平成8年(1996)8月20日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 6/00	3 9 1			
	3 8 6			
C 0 8 F 2/46	MDV			
220/20	MMT	8619-4 J		
265/00	MQM			

審査請求 有 発明の数 1 O L (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-217391
(62) 分割の表示 特願昭61-93226の分割
(22) 出願日 昭和61年(1986)4月24日

(71) 出願人 000002886
大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(72) 発明者 橋本 豊
大阪府堺市桃山台4-21-4-208
(72) 発明者 亀井 政之
大阪府堺市新金岡町3-4-1-201
(72) 発明者 馬場 俊彦
大阪府高石市高師浜4-5-7
(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 光伝送ファイバー

(57) 【要約】

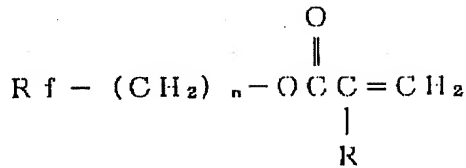
【解決手段】 特定の構造を有する含フッ素(メタ)アクリレート(A)と、1種類または2種類以上の、炭素数3以上のエステル部置換基を有するモノ(メタ)アクリレート(B)とから成る含フッ素共重合体(I)、特定の構造の含フッ素(メタ)アクリレート(II)、1種類または2種類以上の、炭素数3以上のエステル部置換基を有するモノ(メタ)アクリレート(III)、並びに、分子中に(メタ)アクリロイル基2個含有する多官能モノマー(IV)から成るフッ素原子含有量が30重量%以上の樹脂組成物を鞘成分としてなる光伝送ファイバーに関する。

【効果】 本発明に係る活性エネルギー線硬化型樹脂を鞘材とする光伝送ファイバーは、光伝送性に優れる。

【特許請求の範囲】

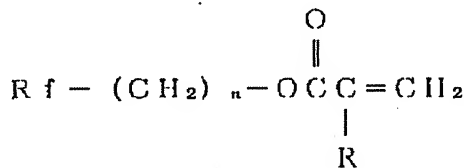
【請求項1】下記一般式

【化1】



(式中、Rfは炭素数1～20のフッ素化脂肪族基であり、nは0または1～6の整数であり、RはH、CH₃、またはFである。)にて表わされる含フッ素(メタ)アクリレート(A)と、1種類または2種類以上の、炭素数3以上のエステル部置換基を有するモノ(メタ)アクリレート(B)とから成る含フッ素共重合体(I)、下記一般式

【化2】



(式中、Rf、nおよびRは前記と同じ。)にて表わされる含フッ素(メタ)アクリレート(II)、1種類または2種類以上の、炭素数3以上のエステル部置換基を有するモノ(メタ)アクリレート(III)、並びに、分子中に(メタ)アクリロイル基2個含有する多官能モノマー(IV)から成るフッ素原子含有量が30重量%以上の樹脂組成物を鞘成分としてなる光伝送ファイバー。

【請求項2】1種類または2種類以上の、炭素数3以上のエステル部置換基を有するモノ(メタ)アクリレート(B)及び/または(III)として、イソボルニル(メタ)アクリレートを含む樹脂組成物を使用することを特徴とする請求項1記載の光伝送ファイバー。

【請求項3】1種類または2種類以上の、炭素数3以上のエステル部置換基を有するモノ(メタ)アクリレート(B)及び/または(III)として、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレートを含む樹脂組成物を使用することを特徴とする請求項1又は2記載の光伝送ファイバー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、電子線又は紫外線等の活性エネルギー線照射により、低屈折率で、強靱かつ透明な硬化樹脂を与える活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を鞘成分とする光伝送ファイバーに関する。

【0002】

【従来の技術】含フッ素重合体は、一般に高度な耐薬品性、耐候性、撥水撥油性、表面滑性等を有することか

ら、種々の分野で高機能性素材として利用されてきたが、近年その光学的特性、即ち低屈折率性が注目され、光伝送ファイバーの鞘材や低反射性被膜としての利用が活発化してきた。

【0003】光伝送ファイバーは、無機ガラス系と合成樹脂系とに大別されるが、いずれも透明性に富んだ、屈折率が高い芯部分と、比較的屈折率が小さい鞘部分から成り立っている。従来より、鞘部分の形成方法として、屈折率が低いシリコン系化合物又は含フッ素重合体の被覆が提案され、また実施されてきた。例えば、1)線引きされた石英系芯線にシリコン系樹脂組成物を塗布し、熱硬化によってシリコン樹脂の鞘部分を形成する方法、2)芯材であるポリ(メチルメタクリレート)またはポリ(スチレン)等と、溶液重合、塊状重合、又は乳化重合等の重合方法によって得られた、フッ素化アルキル基含有(メタ)アクリレートの重合体、フッ素化アルキル基含有(メタ)アクリレートと他のコモノマーとの共重合体、もしくはポリ(テトラフロロエチレン)、ポリ(フッ化ビニリデン/テトラフロロエチレン)、ポリ(フッ化ビニリデン/ヘキサフロロプロピレン)等の含フッ素重合体とを複合紡糸し、含フッ素重合体からなる鞘部分を形成する方法(特公昭43-8978号、特公昭56-8321号、特公昭56-8322号、特公昭56-8323号、特開昭59-84203号、特開昭59-84204号、特開昭59-98116号、特開昭59-147011号、特開昭59-204002号)、3)繊維状に賦形された石英系又はプラスチック系芯線に、ポリ(フッ化ビニリデン/テトラフロロエチレン)等の含フッ素重合体の溶融物又は溶液を塗布被覆し、鞘部分を形成する方法(特公昭53-21660号、特公昭56-41966号)等の提案がある。

【0004】しかしながら、これらの提案の内、1)に記したシリコン樹脂は耐熱性に優れるものの機械的強度並びに耐油性に劣り、特に鉱油等に浸漬すると膨潤し、屈折率の変化や芯線からの剥離を生じるという欠点がある。この為にシリコン樹脂を鞘材とする光伝送ファイバーは用途的に限定されており、変圧器やサイリスタ等、油中での使用には、不適當であった。

【0005】また、硬化前のシリコン樹脂組成物はポットライフが短く、経時的に粘度が増大するため、芯線に対して一定の膜厚で塗布するためには塗工速度や雰囲気温度を制御しなければならないという作業上の欠点があった。

【0006】さらにまた、シリコン系樹脂では屈折率が1.40程度が限界であり、通信の大容量化に伴って要求される大口径光伝送ファイバーの鞘材としては、性能上不十分であるという欠点がある。

【0007】これに対し、2)、3)に記載した含フッ素重合体は、その屈折率は1.36程度と低いために、大口径光伝送ファイバーの鞘材としてはシリコン系樹

脂より適している。

【0008】しかしながら、2)、3)に示された如き、含フッ素重合体により鞘部分を形成するという従来の方法においては、高温にて芯線と鞘部分を複合紡糸したり、また繊維状に賦形された芯線に含フッ素重合体の溶融物や溶液を被覆するため、やはり芯線の径や鞘部分の厚みが不均一になり易い。

【0009】このために発生する芯部分と鞘部分との界面の局部的な屈曲部分において、光の散乱が生じ、伝送損失が大きくなるという問題があった。また、これら従来の方法によって形成された光伝送ファイバーにおいては必ずしも芯部分と鞘部分の密着性が十分でなく、種々の外的要因、例えば屈曲、圧力変化、温度変化等によって層間剥離が生じ易いため、耐久性等に問題があった。

【0010】さらにまた、2)、3)に示す如き含フッ素重合体の溶融物又は溶液を塗布することによる光伝送ファイバーの製造方法においては、鞘部分の硬化に長時間を要し、また溶液塗布法においては、特に溶剤を系外に完全に除去する必要性から、製造工程並びに設備が複雑になる等、生産性、安全性、経済性等に欠点があった。

【0011】これ等の問題に対して、最近、光重合反応によるアクリレート系単量体の迅速硬化に着目し、高フッ素化モノアクリレートと、架橋剤として3官能以上のアクリレート系単量体を含んで成る紫外線硬化型樹脂を鞘成分とする光伝送ファイバーの提案がある(USP 4,511,209)。

【0012】しかしながら、本発明者等の知見によれば、該提案の如き単量体成分のみから成る紫外線硬化型組成物は粘度が低すぎるため、現行の生産法では芯線に塗布し得ないという欠点がある。またさらに、紫外線照射後の硬化樹脂は透明性に乏しいため、得られる光伝送ファイバーの光伝送損失が大きいという問題がある。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、機械的強度、密着性等の性能面および光伝送性ファイバーの製造において、生産性、安全性、経済性等の点で満足できる鞘材、さらにまたより高開口数化、大口径化を可能にする、さらに屈折率の低い鞘材を有する光伝送ファイバーを提供することを目的とする。

【0014】

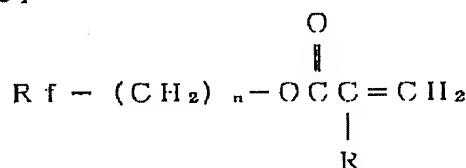
【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意研究を行った結果、後に記す或種の含フッ素重合体と或種の含フッ素アクリレートまたは含フッ素メタアクリレート〔以後、両者を合わせて(メタ)アクリレートと称す〕、そして非フッ素系(メタ)アクリレート単量体とから成ることを特徴とする樹脂組成物の活性エネルギー線による硬化物が従来の光伝送ファイバーの鞘材と比較して機械的強度、芯線との密着性、そして透明性に優れていることを見いだした。

【0015】さらに、本発明に係る樹脂組成物においては、含フッ素重合体の重合度および/または含有量を調節することにより該樹脂組成物の粘度を任意に制御できることから、塗工設備並びに芯線への要求塗布厚に合致した粘度の樹脂組成物を容易に調製できること、さらに含フッ素重合体中のフッ素原子含有量を増加すること等によって、光伝送ファイバーのより一層の高開口数化、大口径化を可能とする、屈折率が1.33程度の鞘材が得られる等の利点を発見し、本発明を完成するに至った。

【0016】即ち本発明は、下記の一般式

【0017】

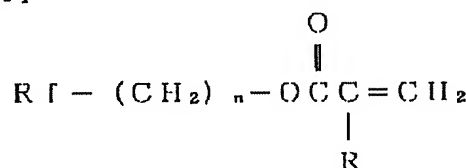
【化3】



【0018】(式中、Rfは炭素数1~20のフッ素化脂肪族基であり、nは0または1~6の整数であり、RはH、CH₃またはFである。)にて表わされる含フッ素(メタ)アクリレート(A)と、1種類または2種類以上の、炭素数3以上のエステル部置換基を有するモノ(メタ)アクリレート(B)とから成る含フッ素共重合体(I)、下記一般式

【0019】

【化4】

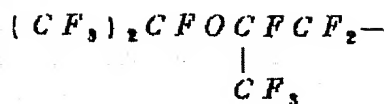


【0020】(式中、Rf、nおよびRは前記と同じ。)にて表わされる含フッ素(メタ)アクリレート(II)、1種類または2種類以上の、炭素数3以上のエステル部置換基を有するモノ(メタ)アクリレート(II I)、並びに、分子中に(メタ)アクリロイル基2個含有する多官能モノマー(IV)から成るフッ素原子含有量が30重量%以上の樹脂組成物を鞘成分としてなる光伝送ファイバーを提供する。

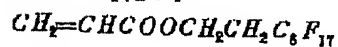
【0021】含フッ素共重合体の構成単量体である含フッ素(メタ)アクリレート(A)、並びに単量体の形で本発明の樹脂組成物に供する含フッ素(メタ)アクリレート(II)において、フッ素化脂肪族基Rは、パーフロアルキル基または部分フッ素化脂肪族基であり、直鎖状、分岐状、または主鎖中に酸素原子が介入したもの、例えば

【0022】

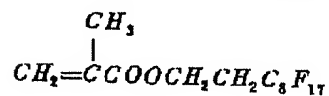
【化5】



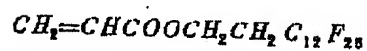
a - 1



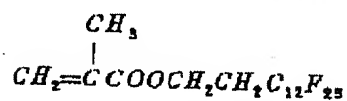
a - 2



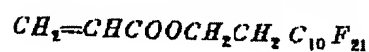
a - 3



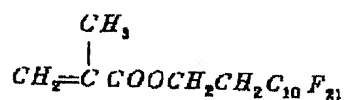
a - 4



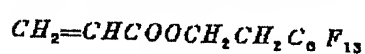
a - 5



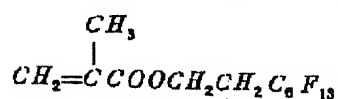
a - 6



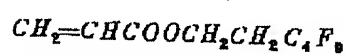
a - 7



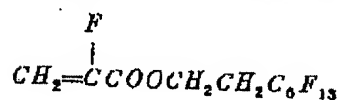
a - 8



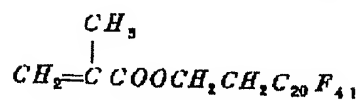
a - 9



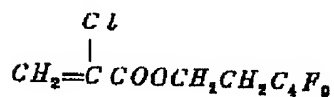
a - 10



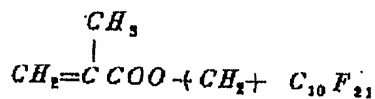
a - 11



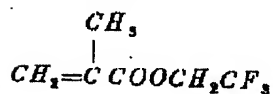
a - 12



a - 13



a - 14



* 【0023】等のいずれでも良い。含フッ素（メタ）アクリレート（A）及び（II）の具体例としては、以下の如き化合物が挙げられる。

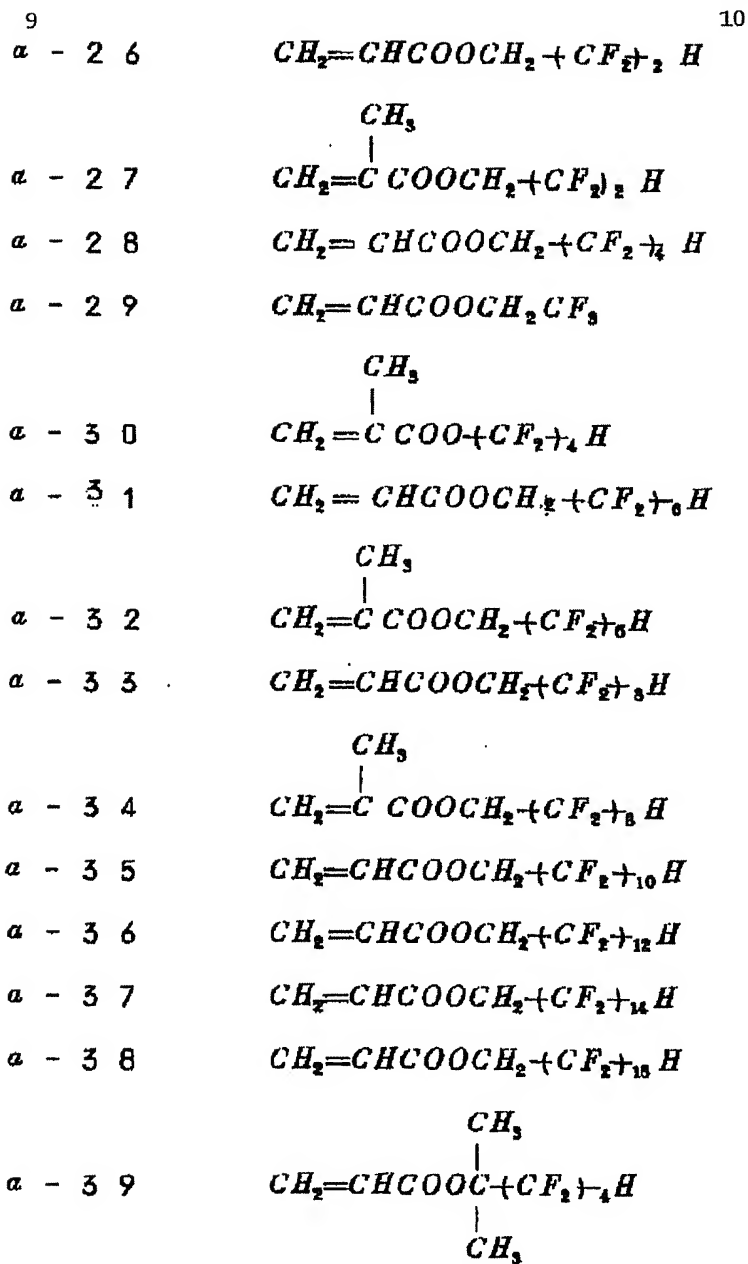
【0024】

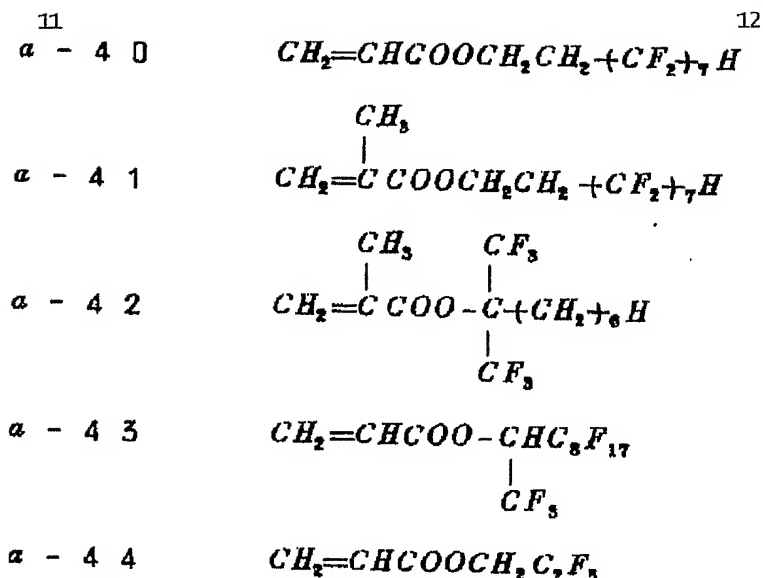
* 【化6】

【0025】

【化7】

$\alpha - 15$	$CH_2=CHCOOCH_2CF_3$
$\alpha - 16$	$CH_2=CHCOOCH_2C_8F_{17}$
$\alpha - 17$	$CH_2=\overset{\overset{CH_3}{ }}{C}COOCH_2C_8F_{17}$
$\alpha - 18$	$CH_2=\overset{\overset{CH_3}{ }}{C}COOCH_2C_{20}F_{41}$
$\alpha - 19$	$CH_2=CHCOOCH_2C_{20}F_{41}$
$\alpha - 20$	$CH_2=\overset{\overset{CH_3}{ }}{C}COOCH_2CF(CF_3)_2$
$\alpha - 21$	$CH_2=\overset{\overset{CH_3}{ }}{C}COOCH_2CFHCF_3$
$\alpha - 22$	$CH_2=\overset{\overset{F}{ }}{C}COOCH_2C_2F_5$
$\alpha - 23$	$CH_2=CHCOOCH_2(CF_2)_6CF(CF_3)_2$
$\alpha - 24$	$CH_2=\overset{\overset{CH_3}{ }}{C}COOCHCF_2CFHCF_3$
$\alpha - 25$	$CH_2=\overset{\overset{CH_3}{ }}{C}COOCH\overset{\overset{CH_3}{ }}{C}C_{10}F_{21}$





【0028】含フッ素（メタ）アクリレート（A）および（II）は、それぞれ、構造が異なる2種類以上の化合物の混合であっても良い。また、含フッ素（メタ）アクリレート（A）と（II）は、同一であっても、また異なっても良い。尚、本発明が上記の具体例によって何ら限定されるものではないことは勿論である。

【0029】本発明に係る含フッ素共重合体（I）において、1種類または2種類以上の、炭素数3以上のエステル部置換基を有するモノ（メタ）アクリレート（B）の導入は、含フッ素共重合体（I）の透明性の向上、含フッ素（メタ）アクリレート（II）、モノ（メタ）アクリレート（III）、そして分子中に（メタ）アクリロイル基を2個以上含有する多官能モノマー（IV）との相溶性の向上、石英芯線またはプラスチック芯線との密着性の向上、さらに本発明に係る樹脂組成物に活性エネルギー線を照射して得られる硬化樹脂、即ち基材の透明性並びに可撓性向上に、極めて重要である。

【0030】モノ（メタ）アクリレート（B）のエステル部置換基の炭素数が3より少ない場合やモノ（メタ）アクリレート（B）が欠落した場合、前記の含フッ素共重合体（I）の透明性、相溶性、密着性そして硬化後の樹脂の透明性が劣悪になる。含フッ素共重合体（I）中に占めるモノ（メタ）アクリレート（B）の割合は、0.5～50重量%であり、2～30重量%が特に好ましい。

【0031】モノ（メタ）アクリレート（B）の具体例としては、n-プロピル（メタ）アクリレート、i-プロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、i-ブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレ

ート、そしてイソステアリル（メタ）アクリレート等の脂肪族基エステル（メタ）アクリレート、グリセロール（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシ（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシジプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、アロニックスM-5700（東亜化成社製）、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシプロピレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシジプロピレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、そしてAR-206、MR-260、AR-200、AR-204、AR-208、MR-200、MR-204、MR-208（以上、大八化学社製）の如きリン酸エステル基含有（メタ）アクリレート、さらにビスコート2000、ビスコート2308（以上、大阪有機社製）、ポリブタジエン（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール-ポリブチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリスチリルエチル（メタ）ア

クリレート、そしてライトエステルHOA-MS、ライトエステルHOMS（共栄社油脂製）、ベンジル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、メトキシ化シクロデカトリエン（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、そして日立化成製のFA-512A、FA-512M等が挙げられる。尚、これらの具体例によって本発明が何ら限定されるものではないことは勿論である。

【0032】上記モノ（メタ）アクリレート（B）の具体例の中で、少量の導入によって含フッ素共重合体の透明性、相溶性さらに硬化後の樹脂の透明性を向上させるものとして、エステル部置換基が環状構造を有する、ベンジル（メタ）アクリレート（b-1）、シクロヘキシル（メタ）アクリレート（b-2）、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート（b-3）、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート（b-4）、イソボルニル（メタ）アクリレート（b-5）、メトキシ化シクロデカリン（メタ）アクリレート（b-6）、フェニル（メタ）アクリレート（b-7）、そして日立化成製のFA-512A（b-8）やFA-512M（b-9）が好ましい。

【0033】さらにこれらの中で、光伝送ファイバーの石英芯線、プラスチック芯線に対する密着性を向上させるものとしては、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート（b-4）とイソボルニル（メタ）アクリレート（b-5）が特に好ましい。

【0034】さらにまた、硬化後樹脂、即ち光伝送ファイバーの鞘部分の透明性に関する温度安定性の観点から、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート（b-4）とイソボルニル（メタ）アクリレート（b-5）を、同時に含フッ素共重合体（I）中に構成成分として含有していることが好ましい。

【0035】含フッ素共重合体（I）の分子量としては、特に制限はないが、本発明に係る樹脂組成物に対して光伝送ファイバー芯線に塗布し得る程度の粘性を付与する目的から、数平均分子量Mnにして1,000以上あることが好ましい。

【0036】含フッ素共重合体（I）は、本発明に係る樹脂組成物に対して光伝送ファイバー芯線に塗布し得る程度の粘性を付与するために必須であり、該含フッ素共重合体（I）が欠如すると、塗布が極めて困難となり、光伝送ファイバーも劣悪なものとなる。

【0037】本発明に係る樹脂組成物において、1種類または2種類以上の、炭素数3以上のエステル部置換基を有するモノ（メタ）アクリレート（III）は、硬化後の樹脂の透明性、光伝送ファイバー芯線への密着性の観点から必須である。また、モノ（メタ）アクリレート（III）のエステル部置換基の炭素数が3より少ない場合や、モノ（メタ）アクリレート（III）が欠落した場

合、前記の硬化後の樹脂の透明性や密着性は劣悪なものとなる。

【0038】モノ（メタ）アクリレート（III）の具体例としては、前記モノ（メタ）アクリレート（B）の具体例と同様の化合物が挙げられる。尚、それらの具体例によって本発明が何ら限定されるものではないことは勿論である。

【0039】モノ（メタ）アクリレート（III）の具体例の中で、少量の添加によって効果的に硬化後の樹脂の透明性並びに密着性を向上させるものとして、エステル部置換基が環状構造を有する、前記のb-1、b-2、b-3、b-4、b-5、b-6、b-7、b-8そしてb-9が好ましい。

【0040】さらにこれらの中で、光伝送ファイバーの石英芯線、プラスチック芯線に対する密着性を効果的に向上させるものとして、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート（b-4）とイソボルニル（メタ）アクリレート（b-5）が特に好ましい。

【0041】さらにまた、硬化後の樹脂の透明性に関する温度安定性の観点から、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート（b-4）とイソボルニル（メタ）アクリレート（b-5）とが同時に、本発明に係る樹脂組成物に含有されていることが好ましい。

【0042】分子中に（メタ）アクリロイル基を2個以上含有する多官能モノマー（IV）は、2価以上の多価アルコールに（メタ）アクリル酸が2個以上エステル結合により連結したものであり、硬化後の樹脂への可撓性、力学的強靱性等を付与する目的から、本発明に係る樹脂組成物にとって必須である。

【0043】具体的化合物としては、例えば、以下の如き化合物が挙げられる。

- c-1 エチレングリコールジ（メタ）アクリレート
- c-2 ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート
- c-3 トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート
- c-4 ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート
- (数平均分子量150~1000)
- c-5 プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート
- c-6 ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート
- c-7 トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート
- c-8 ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート（数平均分子量200~1000）
- c-9 ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート

- c-10 1, 3-ブタンジオールジ (メタ) アクリ
レート
c-11 1, 4-ブタンジオールジ (メタ) アクリ
レート
c-12 1, 6-ヘキサジオールジ (メタ) アク*

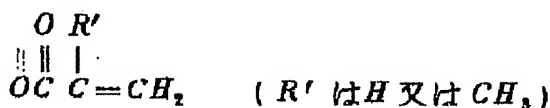
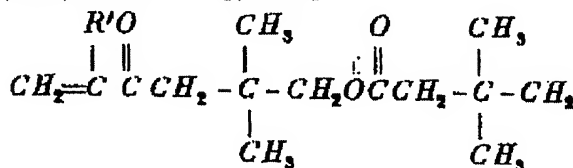
*リレート

c-13 ヒドロキシビバリン酸エステルネオベンチ
ルグリコールジ (メタ) アクリレート

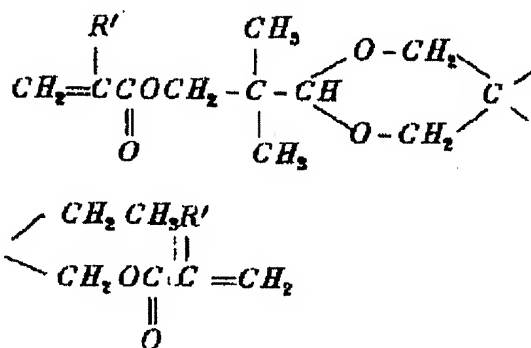
[0044]

[化10]

c - 1 4



c - 1 5

(R' は H 又は CH₃)

[0045] c-16 ビスフェノールAジ (メタ)

アクリレート

c-17 トリメチロールプロバントリ (メタ) アク 30

リレート

c-18 ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリ

レート

c-19 ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) ア

クリレート

c-20 ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アク

リレート

c-21 トリメチロールプロバンジ (メタ) アクリ

レート

c-22 ジペンタエリスリトールモノヒドロキシベ 40

ンタ (メタ) アクリレート

上記以外の具体例としては、ネオマーNA-305 (c-

-23)、ネオマーBA-601 (c-24)、ネオマ

-TA-505 (c-25)、ネオマーTA-401

(c-26)、ネオマーPHA405X (c-27)、

ネオマーTA705X (c-28)、ネオマーEA40

0X (c-29)、ネオマーEE401X (c-3

0)、ネオマーEP405X (c-31)、ネオマーH

B601X (c-32)、ネオマーHB605X (c-

33) [以上三洋化成工業 (株) 製]、KAYARAD 50

HY-220 (c-34)、HX-620 (c-35)、D-310 (c-36)、D-320 (c-37)、D-330 (c-38)、DPHA (c-39)、DPCA-20 (c-40)、DPCA-30 (c-41)、DPCA-60 (c-42)、DPCA-120 (c-43) [以上日本化薬 (株) 製] 等も挙げられる。

[0046] 本発明者等の知見によれば、硬化後の樹脂の透明性の観点から、以上の具体例の内、(メタ) アクリロイル基を2個以上含有する多官能モノマー (IV) としては、分子中にメチル基を含有するものが好ましく、c-5、c-6、c-7、c-8、c-9、c-13、c-14、c-15、c-17、c-21、c-23、c-25等が特に好ましい。また、多官能モノマー (IV) として、単一化合物を用いることその他、構造の異なる2種類以上の化合物を使用しても良い。尚、本発明が上記具体例によって何ら限定されるものでないことは勿論である。

[0047] 本発明の樹脂組成物において、含フッ素共重合体 (I)、含フッ素 (メタ) アクリレート (II)、モノ (メタ) アクリレート (III)、および多官能モノマー (IV) の組成割合は、所望の粘度、屈折率に合わせ任意に選択することができるが、本発明者の知見によ

れば、重量比で、

(III) : (IV) = 1 : 1000 ~ 95 : 5、

(II) : [(III) + (IV)] = 50 : 50 ~ 100

0 : 1、

(I) : [(II) + (III) + (IV)] = 1 : 99 ~ 10

000 : 1

が好ましい。

【0048】本発明に係る含フッ素共重合体(I)は、当業界公知の重合方法、例えばラジカル重合、アニオン重合等の方法にて、熱、光、電子線、放射線等を重合開始エネルギーとして製造されるが、工業的には熱及び/または光を重合開始エネルギーとするラジカル重合が好ましい。これらの重合方法による重合形態としては、塊状重合、溶液重合のどちらをも採ることができる。重合開始エネルギーとして熱を利用する場合、無触媒又はアゾビスブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド・ナフテン酸コバルト等の重合開始剤、紫外線のような光を利用する場合には、当業界公知の所謂光重合開始剤(例えば、後述のVI-1~11に示す化合物等)と必要に応じてアミン化合物、またはリン化合物等の光増感剤を添加し、重合をより迅速化することができる。

【0049】また、これらのラジカル重合において、必要に応じてラウリルメルカプタン、チオグリコール酸オクチル、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $C_{18}F_{17}CH_2CH_2SH$ 等のメルカプト基含有連鎖移動剤を併用することにより、含フッ素共重合体(I)の重合度を調節することができる。電子線または放射線によって重合を行う場合、特に重合開始剤等の添加は要しない。

【0050】また、溶液重合によって含フッ素共重合体(I)を得る場合、溶剤としては、重合反応に悪影響を及ぼさなければ制限はない。本発明に係る樹脂組成物において、含フッ素共重合体(I)の構成単量体である含フッ素(メタ)アクリレート(A)及びモノ(メタ)アクリレート(B)が、それぞれ含フッ素(メタ)アクリレート(II)及びモノ(メタ)アクリレート(III)と等しい場合には、含フッ素共重合体(I)の重合を、未反応の含フッ素(メタ)アクリレート(A)及びモノ(メタ)アクリレート(B)が残存している段階で停止し、しかる後に所定量の多官能モノマー(IV)を添加混合することにより、本発明の樹脂組成物を得ることができる。

【0051】また、本発明の樹脂組成物は、含フッ素共重合体(I)、含フッ素(メタ)アクリレート(II)、モノ(メタ)アクリレート(III)及び多官能モノマー(IV)という必須成分以外に、必要に応じて各種添加剤(V)並びに光重合開始剤(VI)を含有することも可能である。

【0052】添加剤(V)としては、粘度調節のための

溶剤、耐光安定剤、着色剤、光伝送ファイバー芯線との密着性を向上させるためのカップリング剤、芯線に均一に塗布するための消泡剤、レベリング剤、そして界面活性剤、さらに光伝送ファイバーと一次被覆剤との密着性を制御するための表面改質剤等が挙げられる。

【0053】カップリング剤としては、シラン系、チタン系、ジルコアルミネート系が挙げられ、これらの中でジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルビニルメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルメチルトリメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等のシラン系が特に好ましい。

【0054】消泡剤、レベリング剤、そして界面活性剤としては、フッ素系のものが好ましい。また、本発明に係る活性エネルギー線硬化型樹脂組成物が硬化して得られる樹脂の屈折率の低減化、透明性の向上、及び可塑性等を目的とする場合には、添加剤(V)として、前記以外に、非重合性のフッ素化合物、例えば $HO-(CH_2)_r-CF_2s$ (rは1~4の整数であり、sは1~20の整数である。)の如きフッ素アルコール、 $HOOC-(CH_2)_t-CF_2u$ (tは0または1~4の整数であり、uは1~20の整数である。)の如きフッ素化カルボン酸、通称フッ素オイルと称されるフッ素化ポリエーテル、また $N(C_4F_9)_3$ 、パーフロロデカリン、 $C_8F_{17}OC_4F_9$ 、 C_8F_{20} の如き通称フッ素系不活性液体と称される化合物を使用できる。活性エネルギー線硬化型樹脂組成物中に占めるこの非重合性のフッ素化合物添加剤の割合は、過度に添加すると硬化後の樹脂の強度が低下するため30重量%以下が好ましく、20重量%以下がより好ましい。

【0055】本発明に係る光伝送ファイバーは、上記活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を、光伝送ファイバー芯線に塗布又は含浸させた後、光、電子線、放射線等の活性エネルギー線を照射することにより重合硬化せしめ、鞘剤を形成することにより得ることができる。また、場合によっては熱もエネルギー線として併用することができる。

【0056】活性エネルギー源として紫外線等の光を利用する場合には、当業界公知の光重合開始剤(IV)、例えばIV-1:ベンゾフェノン、IV-2:アセトフェノン、IV-3:ベンゾイン、IV-4:ベンゾインエチルエーテル、IV-5:ベンゾインイソブチルエーテル、IV-

6:ベンジルメチルケタール、IV-7:アゾビスイソブチロニトリル、IV-8:1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、IV-9:2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-オン、IV-10:1-(4'-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、IV-11:1-(4'-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン等を触媒として使用することが好ましい。

【0057】また、必要に応じてアミン化合物、又はリン化合物等の光増感剤を添加し、重合をより迅速化することができる。本発明に係る活性エネルギー線硬化型樹脂組成物中に占める光重合開始剤の好適な割合は、0.01~10重量%、より好ましくは0.1~7重量%である。

【0058】電子線又は放射線にて重合硬化させる場合には、特に重合開始剤等の添加は要しない。溶剤は、前述の如く本発明の樹脂組成物の粘度、塗布性、並びに膜厚を制御するために配合することができる。この様な溶剤としては、本発明組成物の重合反応性に悪影響を及ぼさなければ特に制限はないが、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系、クロロホルム、ジクロロエタン、四塩化炭素等の塩素系、そしてベンゾトリフロライド、クロロベンゾトリフロライド、m-キシレンヘキサフロライド、テトラクロロジフロロエタン、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフロロエタン、トリクロロモノフロロメタン等の低沸点溶剤が作業性の点から好ましい。

【0059】本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を、溶剤に溶解させた溶液として光ファイバー芯線に塗布又は含浸させた場合、重合硬化を開始する前に、常温、又は必要に応じて加熱や減圧により脱溶剤させる工程が必要となる。溶剤を加熱除去する場合、モノマー等の加熱重合を来さないために80℃以下で実施するのが好ましい。

【0060】本発明に係るエネルギー線硬化型樹脂組成物を基材に塗布する方法としては、当業界公知の種々の方法、例えば、刷毛塗り、アプリケーション、バーコーター、ローラーブラシ、又はロールコーター等による塗布法、エアースプレー又はエアレススプレー塗装機等によるスプレー塗布法、シャワーコーター又はカーテンフローコーター等による流し塗り法（フローコート）、浸漬法、キャスト法、そしてスピナーコーティング法等を用いることができ、光伝送ファイバー芯線の材質等に応じて適宜使い分けることが望ましい。

【0061】本発明の光伝送ファイバーの芯線に本発明の樹脂組成物を塗布し硬化させる場合には、該樹脂組成物を含む貯槽に光伝送ファイバー芯線を連続的に浸漬して引き上げ、必要に応じて溶剤を除去し、活性エネルギー

線照射して鞘部分を硬化形成する方法、または該樹脂組成物を連続的に供給できる口金に光伝送ファイバー芯線を通して連続塗布し、必要に応じて溶剤を除去した後、活性エネルギー線を照射して鞘部分を硬化形成する方法等、DT2,459,320、特開昭53-139545号等示される如き当業界公知の方法を使用できる。

【0062】本発明の光伝送ファイバーの鞘部分を重合硬化する場合、当業界公知の、殺菌灯、紫外線用蛍光灯、カーボンアーク、キセノンランプ、複写用高圧水銀灯、中圧又は高圧水銀灯、超高圧水銀灯、無電極ランプ、メタルハライドランプ、自然光等を光源とする紫外線、又は走査型、カーテン型電子線加速路による電子線等を使用することができ、厚みが5μm以下の塗布層の紫外線硬化の場合、重合の効率化の点で、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下で照射することが好ましい。

【0063】また、本発明における光伝送ファイバー芯線としては、石英系、並びにポリメチルメタクリレート、重水素化ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリカーボネート等のプラスチック系が挙げられる。

【0064】光伝送ファイバーの鞘成分の形成において、前記の如き従来の熱硬化型シリコン樹脂や含フッ素重合体の熱溶融物を使用する場合、硬化後の鞘成分の収縮が原因で、光伝送ファイバーにマイクロベンディングを生じ、著しい伝送損失を生じるという欠点があった。しかしながら、本発明に係る樹脂組成物を使用すれば、上記のような問題はないことから、光伝送ファイバーの品質並びに歩留まりの向上といった経済面での利点がある。

【0065】また本発明の光伝送ファイバーは、従来のものと比較して、芯部分と鞘部分との密着性の点で格段に優れているため、激しい振動や屈曲を伴う使用条件にも耐えるという利点がある。

【0066】さらに本発明に係る樹脂組成物の使用により、光伝送ファイバーの線引き速度が3~6m/秒となり、光伝送ファイバーの製造速度が従来の3~5倍になるという生産面での利点がある。

【0067】本発明の光伝送ファイバーは、本発明の樹脂組成物の各構成成分の割合を調節することにより、屈折率が1.33程度の透明樹脂が得られることから、高開口数化、大口径化が可能になった。

【0068】

【発明の実施の形態】次に本発明の好適な実施の形態を説明する。まず $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{11}$ 等の含フッ素（メタ）アクリレートとイソボルニル（メタ）アクリレート及び／又はジシクロペンテニル（メタ）アクリレートとを光重合開始剤の存在の下で反応させて含フッ素共重合体を得る。

【0069】この含フッ素共重合体(I)に $\text{CH}_2=\text{CH}$

10

20

30

40

50

COOCH₂CH₂C₆F₁₇等の含フッ素(メタ)アクリレート(II)、イソボルニル(メタ)アクリレート及び／又はジシクロペンテニル(メタ)アクリレート(II I)、分子中にメチル基を含有するプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等の多官能モノマー(IV)とを混合して、樹脂組成物を製造する。

【0070】この場合の混合割合は、(III):(IV)が1:1000~95:5であり、(II):[(III)+(IV)]が50:50~1000:1であり、

(I):[(II)+(III)+(IV)]が1:99~10000:1にする。上記光重合開始剤は樹脂組成物中0.1~7重量%添加する。

【0071】その他樹脂組成物中に連鎖移動剤、耐光安定剤、着色剤、カップリング剤、消泡剤、レベリング剤、界面活性剤等を適宜配合することができる。この樹脂組成物を溶剤に溶解させた溶液を石英等の光ファイバー芯線に塗布又は含浸させ、常温又は80℃以下に加熱、減圧により脱溶剤させ、活性エネルギー線を照射し、鞘成分を硬化することにより光伝送ファイバーを得ることができる。

【0072】

【実施例】次に、本発明の具体的な合成例、実施例について説明するが、かかる説明によって本発明が何等限定*

*されるものではないことは勿論である。文中「部」、「%」は重量基準であるものとする。

【0073】活性エネルギー線の照射によって得られた硬化樹脂の性能は、次に方法によって評価した。

密着性の評価

ポリメチルメタクリレート板[三菱レイヨン社製 アクリライト(商品名)-L-#001、板厚2mm]、ポリスチレン板[ダウケミカル社 スタイロン(商品名)板厚2mm]及びガラス板(板厚5mm)に硬化膜厚が100μmになるよう、本発明に係る活性エネルギー線硬化型樹脂を塗工した。

【0074】活性エネルギー線源としては、高圧水銀灯160W/cm²灯集光型を用い、コンベアスピード200m/分で硬化させた。比較の熱溶融型含フッ素樹脂の場合、200℃で5分間、100Kg/cm²の圧力で加熱プレスより厚さ100μmのフィルムを得、これを各基材面に重ね、230℃で10秒、5kg/cm²の条件下にて圧着してラミネートした。

【0075】このようにして得られた試料の密着性試験をJIS5400による評価基準に従って評価した。

【0076】

【表1】

評価点数	傷の状況
10	切り傷の1本ごとが、細くて両側が滑らかで、切り傷の交叉と正方形の一目一目にはがれがない
8	切り傷の交点にわずかなはがれがあつて、正方形の一目一目にはがれがなく、欠損部の面積は全正方形面積の5%以内
6	切り傷の両側と交点とにはがれがあつて、欠損部の面積は全正方形面積の5~15%
4	切り傷によるはがれの幅が広く、欠損部の面積は全正方形面積の15~35%
2	切り傷によるはがれの幅は4点よりも広く、欠損部の面積は全正方形面積の35~65%
0	はがれの面積は全正方形面積の65%以上

【0077】光伝送性の評価

光伝送ファイバーの光伝送能は特開昭58-7602号第4図に示される装置と同型のものにて伝送損失(dB※

干渉フィルター(主波長)

光伝送ファイバーの全長

光伝送ファイバーの切断長さ

ボビン直径

※/Km)を測定し、評価した。測定条件は下記のとおりである。

【0078】

650μm

5m

4m

190mm

マンドレル試験

光伝送ファイバー芯線に対する鞘材の密着性と強靱性を

評価するため、直径5mmのマンドレルに光伝送ファイバーを巻き付け、顕微鏡にて拡大し、光伝送ファイバー

芯線と鞘材の密着性並びに鞘材部分のクラックの発生の有無を観察し、以下の如き3段階で評価した。

【0079】評価点3：芯部分と鞘部分の間の密着性の変化並びに鞘部分にクラック等の発生が全く認められない。

2：芯部分と鞘部分の間に密着性の変化及び／又は鞘部分にクラック等も発生が僅かに認められる。

【0080】1：芯部分と鞘部分の間に剥離及び／又は鞘部分にクラックの発生が認められる。

以後、化合物の略号は全て前出の化合物を示すものとする。また、略号の後のAはアクリレート化合物、Mはメタクリレート化合物であることを示す。

【0081】合成例1

$a-1/b-5(A)/b-4(A) = 90/8/2$

(%) 共重合体の合成冷却コンデンサー、温度計及び攪拌*

* 拌機を備えた500ml4つ口丸底フラスコに、 $a-1$ 180g、 $b-5(A)$ 18g、 $b-4(A)$ 2g及びアゾビスイソブチロニトリル（以後AIBNと称す。）1gを秤取し、 N_2 ガス雰囲気下、70℃で15分間攪拌した。熱時粘稠な塊状重合物を系外に取り出した。

【0082】GPCから求めた分子量は、スチレン換算の M_n は46万であった。25℃の雰囲気下で重合物は透明であり、屈折率 n_D^{25} は1.370であった。

合成例2～合成例14

以下、合成例1と同様にして合成した含フッ素重合体の分子量と屈折率を表2及び表3にまとめて記す。

【0083】

【表2】

合成例	共重合組成 (%)	分子量 M_n (スチレン換算)	屈折率 n_D^{25}	外観 (25℃)
2	$a-1/b-5(A)$ $= 90/10(\%)$	43万	1.372	A
3	$a-1/b-2(A)$ $= 70/30(\%)$	52万	1.407	A
4	$a-2/b-3(M)$ $= 95/5(\%)$	26万	1.362	A
5	$a-1/b-4(A)$ $= 90/10(\%)$	31万	1.373	A
6	$a-1/\text{t-ブチルメタ}$ クリレート $= 90/10(\%)$	39万	1.373	B
7	$a-1/b-5(M)$ $= 50/50(\%)$	40万	1.432	A
8	$a-33/2\text{-エチルヘキ}$ シルアクリレート $= 60/40(\%)$	19万	1.425	B
9	$a-26/b-1/b-7$ $= 98/1/1(\%)$	24万	1.412	A

【0084】

【表3】

合成例	共重合組成 (%)	分子量 \bar{M}_n (スチレン 換算)	屈折率 n_D^{25}	外観 (25°C)
10	$a-23/b-5(M)$ $=75/25(\%)$	23万	1.388	A
11	$a-1/i$ -プロピル アクリレート $=90/10(\%)$	42万	1.370	B
12	$a-1/i$ -ポリプロピレン グリコールメタク リレート (分子量1000) $=80/20(\%)$	38万	1.385	B
13	$a-1$ /メチルメタクリ レート $=90/10(\%)$	42万	—	C
14	$a-1$ $=100(\%)$	40万	—	D

【0085】*) 外観

A: 透明

B: ほんの少し濁りがある。

【0086】C: かなり濁りがある。

D: 不透明

合成例15

$a-1/b-5(A)/n$ -ブチルアクリレート=90
/5/5 (%) 共重合体の合成

冷却コンデンサー、温度計及び攪拌機を備えた500ml

の4つ口丸底フラスコに、 $a-1$ 90g、 $b-5$

(A) 5g、 n -ブチルアクリレート5g、チオグリコ*

* ール酸オクチル0.5g、AIBN0.3g及び1,

20 1, 1-トリクロルエタン230gを秤取し、 N_2 ガス
雰囲気下、80°Cで10時間反応した。溶剤を減圧下で
留去し、目的とする透明重合物を得た。 $M_n=12$ 万、
 $n_D^{25}=1.373$ であった。

【0087】合成例16~18

以下、合成例15と同様にして合成した含フッ素重合体
の分子量と屈折率とを表4にまとめて記す。

【0088】

【表4】

合成例	共重合組成 (%)	分子量 \bar{M}_n (スチレン 換算)	屈折率 n_D^{25}	外観 (25°C)
16	$a-1/b-4(M)/$ 2-ヒドロキシプロピル アクリレート $=80/13/7(\%)$	8万	1.386	A
17	$a-11/b-6(A)$ $=70/30(\%)$	13万	1.400	A
18	$a-1$ /エチルアクリ レート $=80/20(\%)$	9万	—	C

【0089】註：外観の評価基準は表1のそれと同じで
ある。

合成例19

$a-1/b-3(M)=93/7(\%)$ 共重合体の合成
攪拌機を備えた500mlのガラス製円筒フラスコに、
 $a-1$ 372g、 $b-3(M)$ 28g及び光重合開始
剤としてIV-9 0.72gを秤取し、60°Cで攪拌し
ながら、高圧水銀灯80W/cm²灯を側面から照射

し、16秒間反応した。この操作により50°Cで100
00cpsの粘稠重合体を得た。重合物は25°Cの雰囲気
で透明であり、GPCによる分子量 M_n は3.6万で
あり、屈折率 n_D^{25} は1.365であった。また、ガス
クロマトグラフィーによる残存未反応モノマーは全量中
17%であった。

【0090】合成例20~28

50 合成例19と同様にして合成した含フッ素共重合体の粘

度、未反応モノマー残存率等を表5にまとめて示す。

*【表5】

【0091】

*

合成例	共重合組成 (%)	照射時間 (秒)	未反応モノマー 残存量 (%)	粘度 (CPS/25℃)	屈折率 n_D^{25}	外観 (25℃)
20	a-1/b-3(M) =95/7(%)	10	29	6,000	1.365	A
21	a-1/b-5(A)/b-4(A) =90/9/1(%)	16	13	8,700	1.369	A
22	a-38/b-3(A)/b-4(M) =80/17/3(%)	8	36	5,700	1.368	A
23	a-1/t-ブチルメタクリレート =60/36/4(%)	20	3	12,000	1.418	A
24	a-1/b-7(A)/b-4(A) =95/5/2(%)	5	42	2,000	1.362	A
25	a-1/b-5(M)/b-4(M) =85/10/5(%)	7	38	3,600	1.377	A
26	a-2/b-5(A)/b-4(A) =90/7/3(%)	10	27	5,800	1.370	A
27	a-1 =100(%)	10	29	7,000	-	D
28	a-1/メチルメタクリレート =90/10(%)	10	22	6,400	-	C

註：外観の評価基準は表-1のそれと同じである。

【0092】製造例1～15及び比較製造例1～10
(活性エネルギー線硬化型樹脂組成物の製造)

合成例1～28において得られた含フッ素重合体
(I)、含フッ素(メタ)アクリレート(II)、モノ
(メタ)アクリレート(III)、多官能モノマー(I
V)、添加剤(V)及び光重合開始剤(VI)を使用し、活
性エネルギー線硬化型樹脂組成物を調製した。

【0093】実施例1～15及び比較例1～10
この樹脂組成物のポリメチルメタクリレート板、ポリス
チレン板、そしてガラス板に対する密着性と、光伝送ファ
イバーの鞘材に供した場合の諸特性を表6、表7、表

8、表9、表10、表11及び表12にまとめて示す。

【0094】活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を使用
した場合には、光伝送ファイバー芯線を該樹脂組成物の
浴中に連続的に浸漬して引き上げ、300m/分の線引
き速度で、160W/cm高圧水銀灯集光型3灯にて紫
外線を照射し、光伝送ファイバーを形成した。

【0095】比較例に示した光伝送ファイバーは、表中
に示した温度で熔融されたフッ素系重合体を光伝送ファ
イバー芯線に塗布し、空冷することにより形成した。ま
た比較例に示したシリコン樹脂の硬化は150℃、1
分の条件にて実施した。この場合の光伝送ファイバーの

線引き速度は3m/分である。

【0096】ポリメチルメタクリレート及びポリスチレンを芯成分とする光伝送ファイバーでは、芯線の直径500 μ m、鞘部分の厚みを40 μ mとした。また石英を芯成分とする光伝送ファイバーでは、芯線の直径250 μ m、鞘部分の厚みを30 μ mとした。

*

*【0097】表の中で、RM及びPSはそれぞれポリメチルメタクリレート及びポリスチレンを芯線とする光伝送ファイバー、Gは石英を芯線とする光伝送ファイバーをそれぞれ示す。

【0098】

【表6】

実施例 及び 比較例	活性エネルギー線硬化型樹脂組成物							屈折率 n_D^{25}
	I (部)	II (部)	III (部)	IV (部)	V (部)	VI (部)	粘度 (CPS/25°C)	
実施例 1	合成例1の 化合物40	a-1 52	b-5(A) 4	c-9(A) 4	—	VI-9 3	8,700	1.371
" 2	" 40	" 52	" 4	" 4	γ -メルカプトプロピル トリメトキシシラン 0.3	" 3	8,700	1.372
" 3	" 30	a-1 52	b-5(A) 11 b-4(A) 3	" 4	—	" 3	6,100	1.371
" 4	合成例2の 化合物70	a-33 20	b-5(A) 6	c-6(A) 4	—	" 3	9,000	1.377
" 5	" 70	" 20	" 6	" 4	γ -クロロプロピルトリ メトキシシラン 0.2	" 3	9,000	1.378
" 6	合成例6の 化合物20	a-1 72	b-5(M) 4	c-17(A) 4	—	VI-10 3	3,500	1.372
" 7	合成例15 の 化合物50	a-23 30	b-5(A) 7 b-4(M) 10	c-6(M) 3	—	VI-9 4	4,000	1.383

【0099】

【表7】

実施例 及び 比較例	密 着 性			光伝送ファイバー		
	ポリメチルメタ クリレート板	ポリスチレ ン板	ガラス板	種 類	伝送損失 (dB/Km)	マンドレル 試 験
実施例 1	10	10	10	PM PS G	300 300 0.2	3 3 3
" 2	10	10	10	PM PS G	290 310 0.1	3 3 3
" 3	10	10	10	PM PS G	293 300 0.1	3 3 3
" 4	10	10	8	PM PS G	298 320 0.2	3 3 2
" 5	10	10	10	PM PS G	290 305 0.1	3 3 3
" 6	10	10	8	PM PS G	330 360 0.3	3 3 2
" 7	10	10	8	PM G	340 0.3	3 2

【0100】

【表8】

実施例	8	合成例15 の 化合物50	a-23 30	b-5(A) 7 b-4(M) 10	c-6(M) 3	メガファアツク P-177*	VI-9 4	3,900	1,384
	9	合成例17 の 化合物60	a-11 20	b-6(A) 10	c-17(A) 10	—	VI-11 3	3,300	1,409
	10	60	a-11 20	b-5(M) 5 b-4(A) 5	c-17(A) 10	—	3	3,200	1,409
	11	合成例19 の 化合物30	a-1 60	b-3(M) 4	c-9(A) 6	—	VI-9 4	4,800	1,369
	12	合成例21 の 化合物50	a-1 45	b-5(A) 4.5 b-4(A) 0.5	c-17(A) 3	—	3	3,600	1,370
	13	合成例23 の 化合物30	a-7 50	b-6(M) 15	c-8(A) 5	—	4	2,900	1,416
	14	合成例25 の 化合物100	—	—	c-9(A) 6	—	3	3,500	1,380
	15	合成例21 の 化合物50	a-1 45	—	c-17(A) 5	—	3	3,700	1,370

実施例 8	10	10	10	PM G	320 0.1	3 3
" 9	10	10	8	PM G	320 0.2	3 2
" 10	10	10	10	PM G	300 0.1	3 3
" 11	10	10	8	PM PS G	310 330 0.2	3 3 2
" 12	10	10	10	PM PS G	300 315 0.1	3 3 3
" 13	10	10	8	PM G	305 0.2	3 2
" 14	10	10	10	PM PS G	300 300 0.1	3 3 3
" 15	10	10	10	PM PS G	295 310 0.1	3 3 3

【0102】

20 【表10】

比較例 1	合成例1の 化合物60	—	—	c-9(A) 40	—	VI-9 3	10000	—
" 2	合成例13 の 化合物40	a-1 52	b-5(A) 4	c-9(A) 4	—	VI-9 3	8400	1.376
" 3	合成例14 の 化合物40	a-1 52	b-5(A) 4	c-9(A) 4	—	VI-9 3	7700	測定不能 (白化)
" 4	合成例27 の 化合物50	a-1 40	b-5(A) 4 b-4(A) 2	c-9(A) 4	—	VI-9 3	3000	測定不能 (白化)
" 5	合成例28 の 化合物60	a-1 30	メチルメタ クリレート 6	c-9(A) 4	—	VI-9 3	4100	測定不能 (白化)
" 6	—	a-1 100	—	c-9(A) 4	—	VI-9 3	10	1.340
" 7	—	a-11 100	—	c-17(A) 6	—	VI-11 4	12	1.342

* メガファックF-177は大日本インキ化学工業㈱のフッ素系界面活性剤である。

【0103】

40 【表11】

比較例 1	4	4	2	PM PS G	測定不能 " "	1 1 1
" 2	4	4	2	PM PS G	950 970 26	1 1 1
" 3	4	2	2	PM PS G	測定不能 " "	1 1 1
" 4	4	4	2	PM PS G	測定不能 " "	1 1 1
" 5	8	8	2	PM PS G	測定不能 " "	1 1 1
" 6	2	2	2	PM PS G	1000 1000 96	1 1 1
" 7	2	2	0	PM PS G	1000 970 78	1 1 1

【0104】

* * 【表12】

比較例	材	屈折率	密着性			光伝送ファイバー		
			ポリメチルメタクリレート板	ポリスチレン板	ガラス板	種類	伝送損失 (dB/Km)	マンドレル試験
8	テトラフロロエチレン/ヘキサ ブロプロピレン共重合体 溶融温度 325℃	1.345	4	4	2	PM PS G	660 970 50	1 1 1
9	α-22の塊状重合物 溶融温度 130℃	1.392	6	4	0	PM PS G	620 730 75	1 1 1
10	熱硬化型シリコン樹脂	1.401	4	4	0	PM PS G	870 950 0	1 1 1

【0105】

※光伝送ファイバーは、従来のものより格段に優れた光伝送性を有する。

【発明の効果】表6～表12から明らかなように、本発明に係る活性エネルギー線硬化型樹脂を鞘材に使用した※

【手続補正書】

【提出日】平成7年9月22日

【補正内容】

【手続補正1】

【0098】

【補正対象書類名】明細書

【表6】

【補正対象項目名】0098

【補正方法】変更

製造例 及び 比較製造 例	活性エネルギー線硬化型樹脂組成物						粘度 (cps/25℃)
	I (部)	II (部)	III (部)	IV (部)	V (部)	VI (部)	
製造例1	合成例1の 化合物40	a-1 52	b-5(A) 4	c-9(A) 4	—	VI-9 3	8,700
" 2	" 40	" 52	" 4	" 4	γ-メタクリロイル トリメチルシリラン 0.3	" 3	8,700
" 3	" 30	a-1 30	b-5(A) 11 b-4(A) 3	" 4	—	" 3	6,100
" 4	合成例2の 化合物70	a-33 20	b-5(A) 6	c-6(A) 4	—	" 3	9,000
" 5	" 70	" 20	" 6	" 4	γ-クロロアクリル トリメチルシリラン 0.2	" 3	9,000
" 6	合成例6の 化合物20	a-1 72	b-3(M) 4	c-17(A) 4	—	VI-10 3	3,500
" 7	合成例15 の化合物 50	a-23 30	b-5(A) 7 b-4(M) 10	c-6(M) 3	—	VI-9 4	4,000

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0099

【補正方法】変更

* 【補正内容】

【0099】

【表7】

*

実施例 及び 比較例	活性エネルギー線硬化型樹脂組成物	屈折率	密着性			光伝送ファイバー		
			ポリメチルメタクリレート板	ポリスチレン板	ガラス板	種類	伝送損失 (dB/Km)	マンデル試験
実施例1	製造例1	1.371	10	10	10	PM PS G	300 300 0.2	3 3 3
" 2	" 2	1.372	10	10	10	PM PS G	290 310 0.1	3 3 3
" 3	" 3	1.371	10	10	10	PM PS G	293 300 0.1	3 3 3
" 4	" 4	1.377	10	10	8	PM PS G	298 320 0.2	3 3 2
" 5	" 5	1.378	10	10	10	PM PS G	290 305 0.1	3 3 3
" 6	" 6	1.372	10	10	8	PM PS G	330 360 0.3	3 3 2
" 7	" 7	1.383	10	10	8	PM G	340 0.3	3 2

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0100

【補正方法】変更

【補正内容】

【0100】

【表8】

製造例 及び 比較製造 例	活性エネルギー線硬化型樹脂組成物						粘度 (cps/25℃)
	I (部)	II (部)	III (部)	IV (部)	V (部)	VI (部)	
製造例 8	合成例 15 の化合物 50	a-2 3 30	b-5 (A) 7 b-4 (M) 10	c-6 (M) 3	※フッ素 F-177 *) 1	VI-9 4	3,900
" 9	合成例 17 の化合物 60	a-1 1 20	b-6 (A) 10	c-1 7 (A) 10	—	VI-1 1 3	3,300
" 10	" 60	a-1 1 20	b-5 (M) 5 b-4 (A) 5	" 10	—	" 3	3,200
" 11	合成例 19 の化合物 30	a-1 60	b-3 (M) 4	c-9 (A) 6	—	VI-9 4	4,800
" 12	合成例 21 の化合物 50	" 45	b-5 (A) 4.5 b-4 (A) 0.5	c-1 7 (A) 3	—	" 3	3,600
" 13	合成例 23 の化合物 30	a-7 50	b-6 (M) 15	c-8 (A) 5	—	" 4	2,900
" 14	合成例 25 の化合物 100	—	—	c-9 (A) 6	—	" 3	3,500
" 15	合成例 21 の化合物 50	a-1 45	—	c-1 7 (A) 5	—	" 3	3,700

*) 大日本インキ化学工業(株)のフッ素系界面活性剤
である。

*【補正方法】変更

【補正内容】

【手続補正4】

【0101】

【補正対象書類名】明細書

【表9】

【補正対象項目名】0101

*

実施例 及び 比較例	活性エネルギー 線硬化 型樹脂組成 物	屈折率	密着性			光伝送ファイバー		
			※リメタル クリート板	※リスチン 板	ガラス板	種類	伝送損失 (dB/km)	マントル試験
実施例 8	製造例 1	1.384	10	10	10	PM G	320 0.1	3 3
" 9	" 9	1.409	10	10	8	PM G	320 0.2	3 2
" 10	" 10	1.409	10	10	10	PM G	300 0.1	3 3
" 11	" 11	1.369	10	10	8	PM PS G	310 330 0.2	3 3 2
" 12	" 12	1.370	10	10	10	PM PS G	300 315 0.1	3 3 3
" 13	" 13	1.416	10	10	8	PM G	305 0.2	3 2
" 14	" 14	1.380	10	10	10	PM PS G	300 300 0.1	3 3 3
" 15	" 15	1.370	10	10	10	PM PS G	295 310 0.1	3 3 3

【手続補正5】

【補正方法】変更

【補正対象書類名】明細書

【補正内容】

【補正対象項目名】0102

【0102】

【表10】

* *

製造例 及び 比較製造 例	活性エネルギー線硬化型樹脂組成物						粘度 (cps/25℃)
	I (部)	II (部)	III (部)	IV (部)	V (部)	VI (部)	
比較製造 例 1	合成例 1 の 化合物 60	—	—	c-8(A) 40	—	VI-8 3	10,000
" 2	合成例 13 の化合物 40	a-1 52	b-5(A) 4	" 4	—	" 3	8,400
" 3	合成例 14 の化合物 40	a-1 52	b-5(A) 4	" 4	—	" 3	7,700
" 4	合成例 27 の化合物 50	a-1 40	b-5(A) 4 b-4(A) 2	" 4	—	" 3	3,000
" 5	合成例 28 の化合物 60	" 30	メチルメタクリレート 6	" 4	—	" 3	4,100
" 6	—	" 100	—	" 4	—	" 3	10
" 7	—	a-11 100	—	c-17(A) 6	—	VI-11 4	12

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0103

【補正方法】変更

※【補正内容】

【0103】

【表11】

※

実施例 及び 比較例	活性エネルギー線硬化型樹脂組成物	屈折率	密着性			光伝送ファイバー		
			ポリメタクリレート板	ポリスチレン板	ガラス板	種類	伝送損失 (dB/Km)	マントレル試験
比較例 1	比較製造例 1	—	4	4	2	PM PS G	測定不能 " "	1 1 1
" 2	" 2	1.376	4	4	2	PM PS G	950 970 26	1 1 1
" 3	" 3	測定不能 (白化)	4	2	2	PM PS G	測定不能 " "	1 1 1
" 4	" 4	測定不能 (白化)	4	4	2	PM PS G	測定不能 " "	1 1 1
" 5	" 5	測定不能 (白化)	8	8	2	PM PS G	測定不能 " "	1 1 1
" 6	" 6	1.340	2	2	2	PM PS G	1000 1000 96	1 1 1
" 7	" 7	1.342	2	2	0	PM PS G	1000 970 78	1 1 1

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0104

【補正方法】変更

【補正内容】

【0104】

【表12】

実施例 及び 比較例	樹脂材	屈折率	密着性			光伝送ファイバー		
			ポリメチルメ タクリレート板	ポリスチレン 板	ガラス板	種類	伝送損失 (dB/Km)	マンデル試験
比較例 8	テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体 溶融温度325℃	1.345	4	4	2	PM PS G	660 970 50	1 1 1
" 9	a-22の塊状 重合体 溶融温度130℃	1.392	6	4	0	PM PS G	620 730 75	1 1 1
" 10	熱硬化型シリコン樹脂	1.401	4	4	0	PM PS G	870 950 0	1 1 1

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C08L 33/16

識別記号

LHV

片内整理番号

FI

技術表示箇所

* NOTICES *

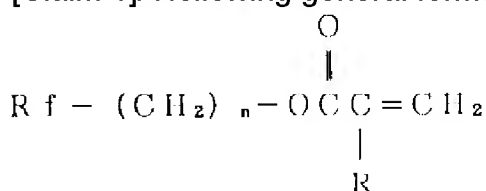
JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A following general formula [Formula 1]

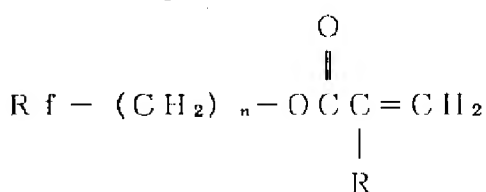


Fluorine-containing copolymer (I), the following general formula characterized by comprising the following which comprise mono- (meta) acrylate (B).

(Rf is a fluorination aliphatic group of the carbon numbers 1-20 among a formula, n is an integer of 0, or 1-6, and R is H, CH₃, or F.) -- fluorine-containing (meta-) acrylate (A) expressed

One kind or two kinds or more of with a carbon numbers of three or more ester part substituents.

[Formula 2]



(Rf, n, and R are the same as the above among a formula.) -- fluorine-containing (meta-) acrylate (II) expressed. Mono- (meta) acrylate (III) which has one kind or two kinds or more of with a carbon numbers of three or more ester part substituents, And the optical transmission fiber in which the fluorine atom content which comprises in a molecule polyfunctional monomer (IV) which two acrylyl groups (meta) contain becomes considering 30% of the weight or more of a resin composition as a sheath component.

[Claim 2]The optical transmission fiber according to claim 1 using a resin composition containing isobornyl (meta) acrylate as mono- (meta) acrylate (B) which has one kind or two kinds or more of with a carbon numbers of three or more ester part substituents, and/or (III).

[Claim 3]The optical transmission fiber according to claim 1 or 2 using a resin composition containing JISHIKURO pentenyl (meta) acrylate as mono- (meta) acrylate (B) which has one kind or two kinds or more of with a carbon numbers of three or more ester part substituents, and/or (III).

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which an invention belongs] By the activity energy-line exposure of an electron beam, ultraviolet rays, etc., this invention is a low refractive index and relates to the optical transmission fiber which uses as a sheath component the active energy line hardening type resin composition which gives tough and transparent hardening resin.

[0002]

[Description of the Prior Art]Although a fluorine polymer is used as a highly efficient nature raw material in various fields from generally having advanced chemical resistance, weatherability, water and oil repellency, surface slippage, etc., the optical characteristic, i.e., low-refractive-index nature, attracts attention in recent years, and the use as the matrix and low reflection nature tunic of an optical transmission fiber has activated it.

[0003]Although an optical transmission fiber is divided roughly into an inorganic glass system and a synthetic resin system, all consist of the core part with a high refractive index which was rich in transparency, and the sheath portion with a comparatively small refractive index. Conventionally, covering of a silicone series compound with a low refractive index or a fluorine polymer has been proposed and carried out as a formation method of a sheath portion. For example, poly (methyl methacrylate) or poly (styrene) etc. which is the method and two core materials which apply a silicone series resin composition to the quartz system core wire by which 1 drawing was carried out, and form the sheath portion of silicone resin according to heat curing, . Were obtained by polymerization methods, such as solution polymerization, mass polymerization, or an emulsion polymerization. The polymer of fluorinated alkyl group content (meta) acrylate, the copolymer of fluorinated alkyl group content (meta) acrylate and other comonomers, Or poly (tetrafluoroethylene), poly (vinylidene fluoride/tetrafluoroethylene), Compound spinning of the fluorine polymers, such as poly (vinylidene fluoride /

hexafluoropropylene), is carried out, the method (JP,43-8978,B.) of forming the sheath portion which consists of fluorine polymers JP,56-8321,B, JP,56-8322,B, JP,56-8323,B, JP,59-84203,A, JP,59-84204,A, JP,59-98116,A, Spreading covering of the melt or the solutions of a fluorine polymer, such as poly (vinylidene fluoride/tetrafluoroethylene), is carried out at the quartz system or plastic system core wire by which size enlargement was carried out to JP,59-147011,A, JP,59-204002,A, and 3 fibrous, There is a proposal of the method (JP,53-21660,B, JP,56-41966,B) of forming a sheath portion, etc.

[0004]However, the silicone resin described in one among these proposals is inferior to the mechanical strength of what is excellent in heat resistance, and oil resistance, if immersed especially in mineral oil etc., it will swell, and there is a fault of producing change of a refractive index and the exfoliation from a core wire. For this reason, the optical transmission fiber which makes silicone resin a matrix was limited in use, and a transformer, its thyristor, etc. were unsuitable to use in an oil.

[0005]The silicone resin composition before hardening had short pot life, and since viscosity increased temporally, in order to apply by fixed thickness to a core wire, there was a fault on the work that coating speed and the temperature of atmosphere must be controlled.

[0006]By silicone series resin, there is a fault that a refractive index is insufficiency of a performance top as a matrix of the large caliber optical transmission fiber in which about 1.40 are a limit and they are demanded with communicative large-scale-izing further again.

[0007]On the other hand, since the refractive index is as low as about 1.36, the fluorine polymer indicated to 2 and 3 is suitable from silicone series resin as a matrix of a large caliber optical transmission fiber.

[0008]However, in the conventional method of forming a sheath portion by **** and the fluorine polymer which were shown in 2 and 3, In order to carry out compound spinning of a core wire and the sheath portion at an elevated temperature and to cover the melt and the solution of a fluorine polymer to the core wire by which size enlargement was carried out to fibrous, the path of a core wire and the thickness of a sheath portion become uneven easily too.

[0009]For this reason, in the local crooked part of the interface of the core part and sheath portion to generate, dispersion of light arose and there was a problem that path loss became large. In the optical transmission fiber formed by these conventional methods, the adhesion of a core part and a sheath portion was not necessarily enough, and since it was easy to produce interlaminar peeling by various external factors, for example, crookedness, pressure variation, a temperature change, etc., there was a problem in endurance etc.

[0010]In the manufacturing method of the optical transmission fiber by applying further again the melt or the solution of a **** fluorine polymer shown in 2 and 3, Productivity, safety, economical efficiency, etc. had a fault from the necessity of hardening of a sheath portion taking a long time, and removing a solvent thoroughly out of a system especially in the solution

applying method -- a manufacturing process and equipment become complicated.

[0011]Paying attention to quick hardening of the acrylate system monomer by a photopolymerization reaction, to problems, such as this, these days High fluorination monoacrylate, There is a proposal of the optical transmission fiber which uses as a sheath component the ultraviolet curing type resin which contains the acrylate system monomer of three or more organic functions as a cross linking agent (USP4,511,209).

[0012]However, since the ultraviolet curing setup-of-tooling product which comprises only the monomer component like this proposal has too low viscosity according to this invention person's etc. knowledge, by the present producing method, there is a fault that it cannot apply to a core wire. Since hardening resin after UV irradiation is lacking in transparency, there is a problem that the optical transmission loss of the optical transmission fiber obtained is large.

[0013]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]In manufacture of performance sides, such as a mechanical strength and adhesion, and an optical transmission nature fiber, an object of this invention is to provide the matrix which can be satisfied in respect of productivity, safety, economical efficiency, etc., and the optical transmission fiber which enable high-numerical-aperture-izing and large caliber-ization more further again and which has a matrix whose refractive index is still lower.

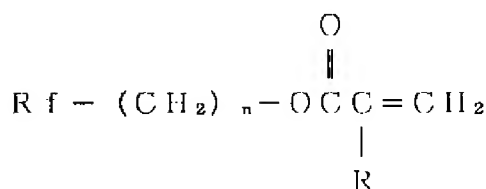
[0014]

[Means for Solving the Problem]Fluorine-containing acrylate of a fluorine polymer of a certain kind later described as a result of inquiring wholeheartedly that this invention persons should solve an aforementioned problem, and a certain kind, or fluorine-containing methacrylate [or later. A hardened material by an activity energy line of] which doubles both and is called acrylate (meta), and a resin composition comprising a non-fluorine system (meta) acrylate monomer as compared with a matrix of the conventional optical transmission fiber A mechanical strength, adhesion with a core wire, And it found out excelling in transparency.

[0015]In a resin composition concerning this invention, Since viscosity of this resin composition is arbitrarily controllable by adjusting a degree of polymerization and/or content of a fluorine polymer, a resin composition of viscosity corresponding to coating equipment and demand coating thickness to a core wire can be prepared easily, By furthermore increasing fluorine atom content in a fluorine polymer etc., an advantage -- a matrix which enables much more high-numerical-aperture-izing of an optical transmission fiber and large caliber-ization and whose refractive index is about 1.33 is obtained -- is discovered, and it came to complete this invention.

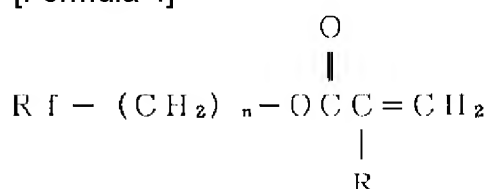
[0016]That is, this invention is the following general formula. [0017]

[Formula 3]



[0018](Rf is a fluorination aliphatic group of the carbon numbers 1-20 among a formula, n is an integer of 0, or 1-6, and R is H, CH₃, or F.) -- with the fluorine-containing (meta-) acrylate (A) expressed. Fluorine-containing copolymer (I), the following general formula which comprise the mono- (meta) acrylate (B) which has one kind or two kinds or more of with a carbon numbers of three or more ester part substituents [0019]

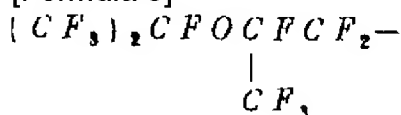
[Formula 4]



[0020](Rf, n, and R are the same as the above among a formula.) -- fluorine-containing (meta-) acrylate (II) expressed. Mono- (meta) acrylate (III) which has one kind or two kinds or more of with a carbon numbers of three or more ester part substituents, And the fluorine atom content which comprises in a molecule polyfunctional monomer (IV) which two acrylyl groups (meta) contain provides the optical transmission fiber which becomes considering 30% of the weight or more of a resin composition as a sheath component.

[0021]In fluorine-containing (meta) acrylate (II) with which a resin composition of this invention is presented in a form of fluorine-containing (meta) acrylate (A) which is a composition monomer of a fluorine-containing copolymer, and a monomer, that to which the fluorination aliphatic group R is a perphloroalkyl group or a partial fluorination aliphatic group, and an oxygen atom intervened into straight chain shape, branched state, or a main chain -- for example [0022]

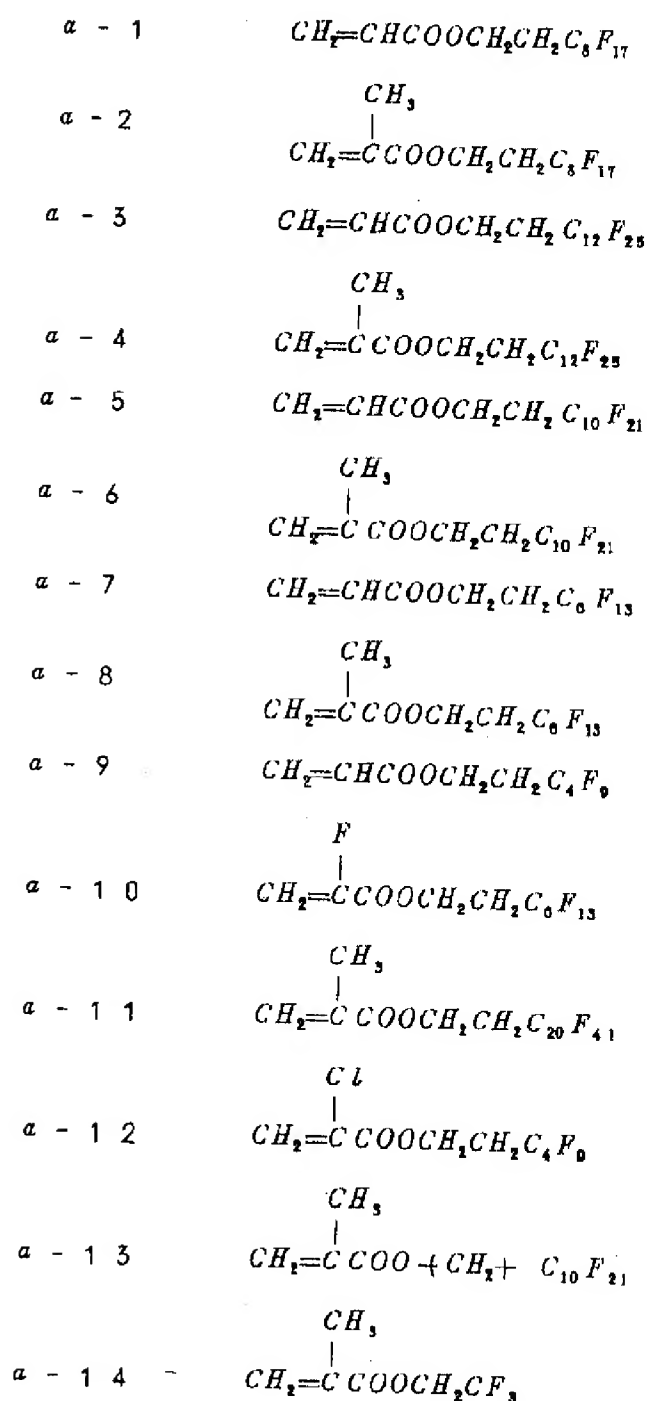
[Formula 5]



[0023]Any of ** may be sufficient. The compound like the following is mentioned as fluorine-containing (meta) acrylate (A) and an example of (II).

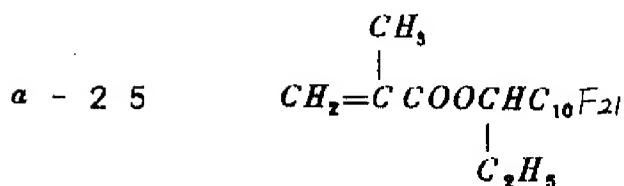
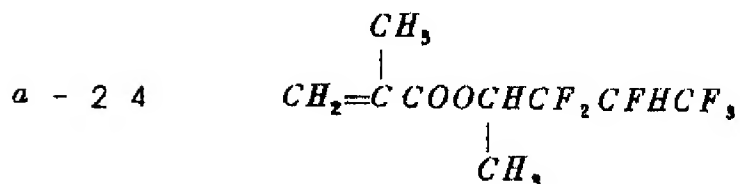
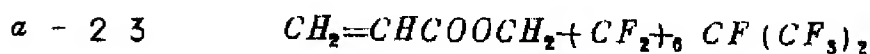
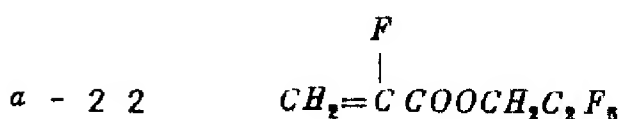
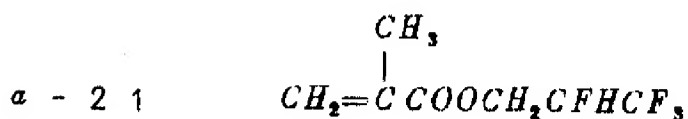
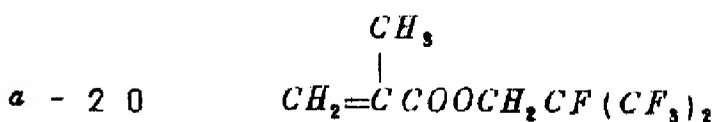
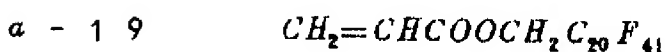
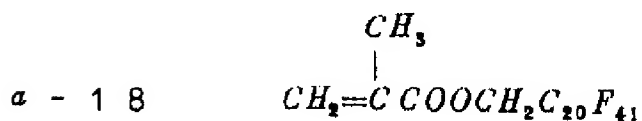
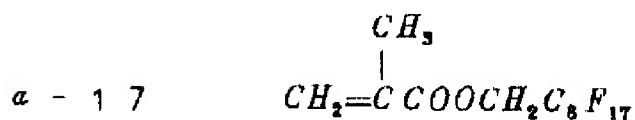
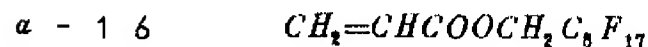
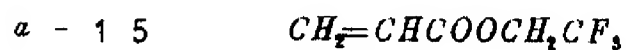
[0024]

[Formula 6]



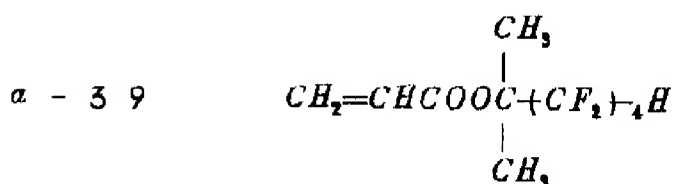
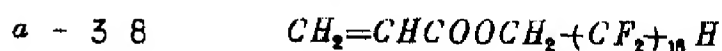
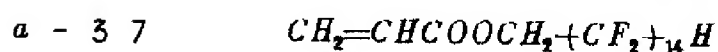
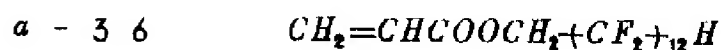
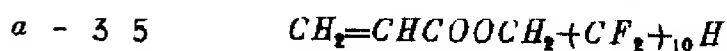
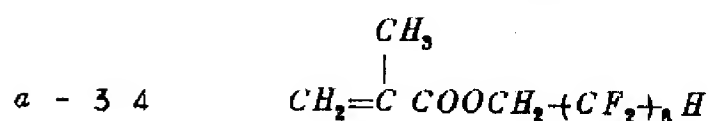
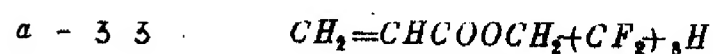
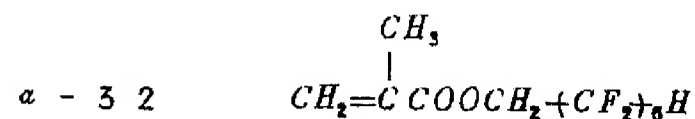
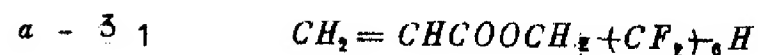
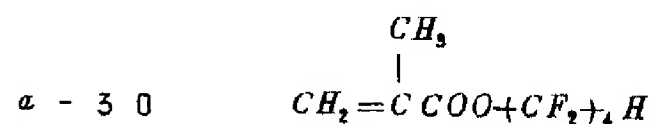
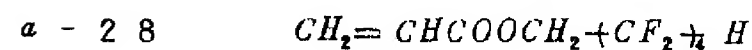
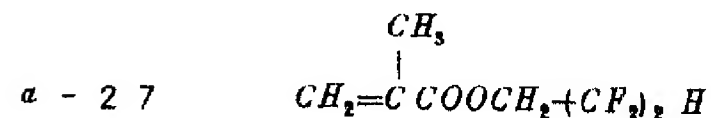
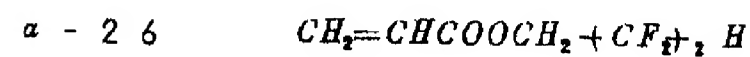
[0025]

[Formula 7]



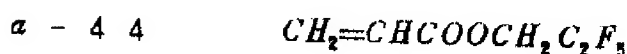
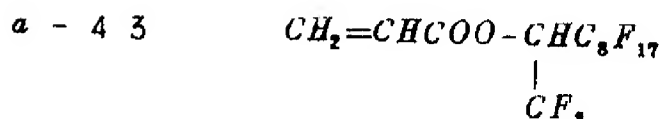
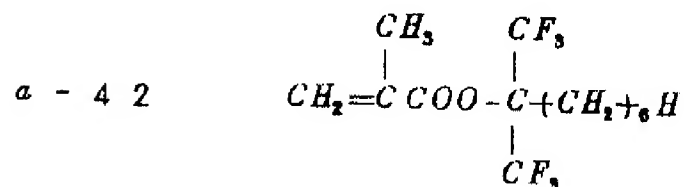
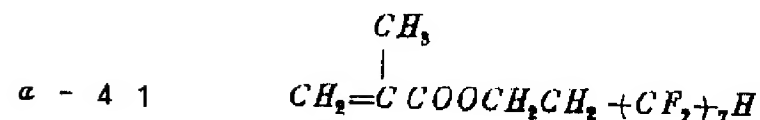
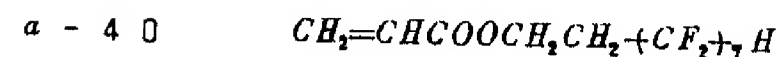
[0026]

[Formula 8]



[0027]

[Formula 9]



[0028]Fluorine-containing (meta) acrylate (A) and (II) may be mixing of two or more kinds of compounds in which structures differ, respectively. Fluorine-containing (meta) acrylate (A) and (II) may be the same, or may differ from each other. Of course, this invention is not what is limited in any way by the above-mentioned example.

[0029]In fluorine-containing copolymer (I) concerning this invention, introduction of mono- (meta) acrylate (B) which has one kind or two kinds or more of with a carbon numbers of three or more ester part substituents, Improvement in the transparency of fluorine-containing copolymer (I), fluorine-containing (meta) acrylate (II), Mono- (meta) acrylate (III), improvement in compatibility with polyfunctional monomer (IV) which contains two or more acrylyl groups (meta) in a molecule, It is very important for the transparency of improvement in adhesion with a quartz core wire or a plastic core line and hardening resin produced by irradiating with an activity energy line a resin composition further applied to this invention, i.e., a matrix, and flexible improvement.

[0030]When a case where there are few carbon numbers of an ester part substituent of mono- (meta) acrylate (B) than 3, and mono- (meta) acrylate (B) are missing, the transparency of above fluorine-containing copolymer (I), compatibility, adhesion, and the transparency of resin after hardening become inferior. fluorine-containing copolymer (I) -- a rate of mono- (meta-) acrylate (B) occupied to inside is 0.5 to 50 % of the weight, and is preferred. [of especially 2 to 30 % of the weight]

[0031]As an example of mono- (meta) acrylate (B), n-propyl (meta) acrylate, i-propyl (meta) acrylate, n-butyl (meta) acrylate, i-butyl (meta) acrylate, t-butyl (meta) acrylate, hexyl (meta) acrylate, Octyl (meta) acrylate, decyl (meta) acrylate, isodecyl (meta) acrylate, Lauryl (meta) acrylate, stearyl (meta) acrylate, And aliphatic group ester (meta) acrylate, such as isostearyl

(meta) acrylate, Glycerol (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, 3-chloro 2-hydroxy (meta) acrylate, glycidyl (meta) acrylate, Allyl (meta) acrylate, butoxyethyl (meta) acrylate, Butoxyethylene glycol (meta) acrylate, N, and N-diethylaminoethyl (meta) acrylate, N,N-dimethylaminoethyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, 2-methoxy ethyl (meta) acrylate, Methoxy diethylene-glycol (meta) acrylate, methoxy dipropylene glycol (meta) acrylate, Nonylphenoxypolyethylene-glycol (meta) acrylate, nonylphenoxypolypropylene-glycol (meta) acrylate, ARONIKKUSU M-5700 (made by Toagosei), phenoxyethyl (meta) acrylate, Phenoxypropylene glycol (meta) acrylate, phenoxydipropylene glycol (meta) acrylate, Phenoxypropylene-glycol (meta) acrylate and AR-206, MR-260, AR-200, AR-204, AR-208, MR-200, MR-204, MR-208 (above) Phosphoester group content (meta) acrylate like the Daihachi chemicals company make, Furthermore, the screw coat 2000, the screw coat 2308 (above, made in Yuuki Osaka), Polybutadiene (meta) acrylate, polyethylene-glycol (meta) acrylate, polyethylene-glycol (meta) acrylate, polypropylene-glycol (meta) acrylate, polyethylene-glycols polypropylene-glycol (meta) acrylate, Polyethylene-glycols polybutylene glycol (meta) acrylate, Poly styrylethyl (meta) acrylate and light ester HOA-MS, The light ester HOMS (product made from the Kyoeisha fats and oils), benzyl (meta) acrylate, Cyclohexyl (meta) acrylate, dicyclopentanil(metha)acrylate, Isobornyl (meta) acrylate, methoxy-ized cyclodecatien (meta) acrylate, phenyl (meta) acrylate and Hitachi Chemical FA-512A, and FA-512M grade are mentioned. Of course, it is not that to which this invention is limited in any way by these examples.

[0032]In an example of the above-mentioned mono- (meta) acrylate (B), as what raises the transparency of a fluorine-containing copolymer, and the transparency of resin after hardening to a compatibility pan by a little introduction, Benzyl (meta) acrylate in which an ester part substituent has cyclic structure (b-1), Cyclohexyl (meta) acrylate (b-2), dicyclopentanil(metha)acrylate (b-3), JISHIKURO pentenyl (meta) acrylate (b-4), isobornyl (meta) acrylate (b-5), Methoxy-ized cyclodecalin (meta) acrylate (b-6), phenyl (meta) acrylate (b-7) and Hitachi Chemical FA-512A (b-8), and FA-512M (b-9) are preferred.

[0033]Especially as what raises adhesion over a quartz core wire of an optical transmission fiber, and a plastic core line in these, JISHIKURO pentenyl (meta) acrylate (b-4) and isobornyl (meta) acrylate (b-5) are still more preferred.

[0034]Further again from a temperature stability viewpoint about the transparency of a sheath portion of after-hardening resin, i.e., an optical transmission fiber. It is preferred to contain simultaneously JISHIKURO pentenyl (meta) acrylate (b-4) and isobornyl (meta) acrylate (b-5) as a constituent in fluorine-containing copolymer (I).

[0035]As a molecular weight of fluorine-containing copolymer (I), although there is no restriction in particular, it is preferred that number average molecular weight M_n is used and there are 1,000 or more from the purpose of giving the viscosity of a grade which can be

applied to an optical transmission fiber core wire to a resin composition concerning this invention.

[0036]Fluorine-containing copolymer (I) is indispensable in order to give the viscosity of a grade which can be applied to an optical transmission fiber core wire to a resin composition concerning this invention, and if this fluorine-containing copolymer (I) lacks, spreading will become very difficult and it will become what also has an inferior optical transmission fiber.

[0037]In a resin composition concerning this invention, mono- (meta) acrylate (III) which has one kind or two kinds or more of with a carbon numbers of three or more ester part substituents is indispensable from a viewpoint of the transparency of resin after hardening, and adhesion to an optical transmission fiber core wire. When there are few carbon numbers of an ester part substituent of mono- (meta) acrylate (III) than 3, or when mono- (meta) acrylate (III) is missing, transparency and adhesion of resin after the aforementioned hardening will become inferior.

[0038]As an example of mono- (meta) acrylate (III), the same compound as an example of said mono- (meta) acrylate (B) is mentioned. Of course, it is not that to which this invention is limited in any way by those examples.

[0039]In an example of mono- (meta) acrylate (III), as what raises transparency and adhesion of resin after hardening effectively by a little addition, Above b-1 in which an ester part substituent has cyclic structure, b-2, b-3, b-4, b-5, b-6, b-7, b-8, and b-9 are preferred.

[0040]JISHIKURO pentenyl (meta-) acrylate (b-4) and especially isobornyl (meta-) acrylate (b-5) are still more preferred as what raises effectively adhesion over a quartz core wire of an optical transmission fiber, and a plastic core line in these.

[0041]It is preferred that JISHIKURO pentenyl (meta) acrylate (b-4) and isobornyl (meta) acrylate (b-5) contain in a resin composition concerning this invention simultaneously from a temperature stability viewpoint about the transparency of resin after hardening further again.

[0042]Polyfunctional monomer (IV) which contains two or more acrylyl groups (meta) in a molecule, Acrylic acid (meta) connects with polyhydric alcohol more than divalent by a two or more piece ester bond, and it is indispensable for a resin composition applied to this invention from the purpose of giving flexibility to resin after hardening, dynamic tough nature, etc.

[0043]As a concrete compound, a compound like the following is mentioned, for example.

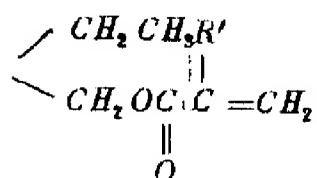
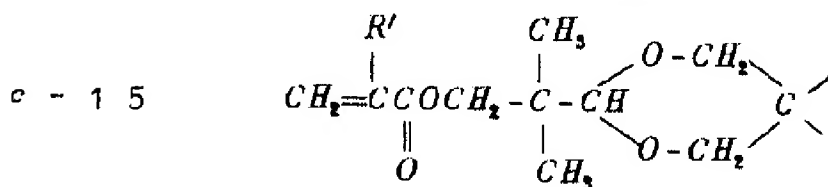
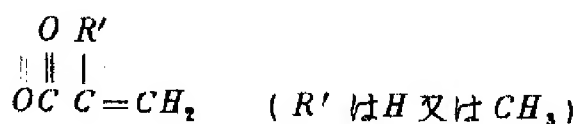
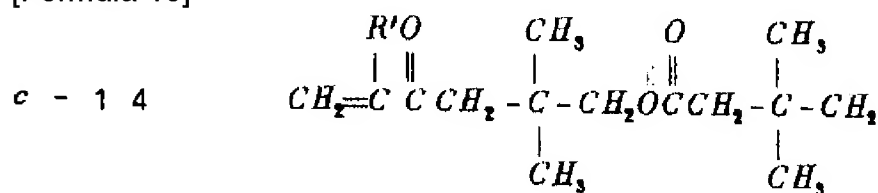
c-1 Ethylene-glycol-di(metha)acrylate c-2 diethylene GURIKORUJI (meta) acrylate c-3 triethylene-glycol-di(metha)acrylate c-4 Poly ethylene glycol di(metha)acrylate (number average molecular weights 150-1000)

c-5 Propyleneglycol di(meth) acrylate c-6 dipropylene GURIKORUJI (meta) acrylate c-7 Tori propyleneglycol di(meth) acrylate c-8 Poly propyleneglycol di(meth) acrylate (number average molecular weights 200-1000)

c-9 Neopentyl glycol di(metha)acrylate c-10 1 and 3-butanediol di(metha)acrylate c-11 1 and 4-

butanediol di(metha)acrylate c-12 1,6-hexanediol di(metha)acrylate c-13. Hydroxy pivalate ester neopentyl glycol di(metha)acrylate [0044]

[Formula 10]



[0045]c-16 The bisphenol A di(meth)acrylate c-17. The TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate c-18. The penta ERIS RITORUTORI (meta) acrylate c-19. The dipentaerythritol hexa (meta) acrylate c-20. Pentaerythritol tetra (meta) acrylate c-21 TORIMECHI roll pro pansy (meta) acrylate c-22 as examples other than the dipentaerythritolmonohydroxy penta (meta) acrylate above, NEOMANA-305 (c-23), NEOMABA-601 (c-24), NEOMATA-505 (c-25), NEOMATA-401 (c-26), NEOMAPHA405X (c-27), NEOMATA705X (c-28), NEOMAEA400X (c-29), NEOMAE401X (c-30), NEOMAEP405X (c-31), NEOMAHB601X (c-32), NEOMA HB605X(c-33)[-- the above --] by Sanyo Chemical Industries, Ltd., KAYARADHY-220 (c-34), HX-620 (c-35), D-310 (c-36), D-320 (c-37), and D-330 (c-38), [DPHA and (c-39)] DPCA-20 (c-40), DPCA-30 (c-41), DPCA-60 (c-42), and DPCA-120(c-43)[--] by Nippon Kayaku Co., Ltd., etc. are mentioned above.

[0046]According to this invention person's etc. knowledge, as polyfunctional monomer (IV) which contains two or more acrylyl groups (meta) among the above examples, from a viewpoint of the transparency of resin after hardening, What contains a methyl group in a molecule is preferred, and c-5, c-6, c-7, c-8, c-9, c-13, c-14, c-15, c-17, c-21, c-23, and especially c-25 grade are preferred. Two or more kinds of compounds with which structure

besides using a single compound is different may be used as polyfunctional monomer (IV). Of course, this invention is not what is limited in any way by the above-mentioned example.

[0047]In a resin composition of this invention, although a presentation rate of fluorine-containing copolymer (I), fluorine-containing (meta) acrylate (II), mono- (meta) acrylate (III), and polyfunctional monomer (IV) can be arbitrarily chosen according to desired viscosity and a refractive index, According to this invention person's knowledge, (III):(IV)=1:1000 - 95:5, (II):[(III)+(IV)] =50:50-1000:1, and (I):[(II)+(III)+(IV)] =1:99-10000:1 are preferred at a weight ratio.

[0048]fluorine-containing copolymer (I) concerning this invention -- this industry -- although heat, light, an electron beam, radiation, etc. are manufactured as polymerization start energy by methods, such as a publicly known polymerization method, for example, a radical polymerization, and anionic polymerization, a radical polymerization which makes heat and/or light polymerization start energy industrially is preferred. Both mass polymerization and solution polymerization can be taken as a polymerization gestalt by these polymerization methods. When using heat as polymerization start energy, a non-catalyst or azobis butyronitrile, In using polymerization initiators, such as benzoyl peroxide and methyl-ethyl-ketone peroxide cobalt naphthenate, and light like ultraviolet rays, this industry -- photosensitizers, such as an amine compound or phosphorus compounds, can be added what is called [publicly known photopolymerization initiators (for example, compound shown in the below-mentioned VI-1 - 11) and if needed], and a polymerization can be quickened more.

[0049]In these radical polymerizations, if needed Lauryl mercaptan, A degree of polymerization of fluorine-containing copolymer (I) can be adjusted by using together sulfhydryl group content chain transfer agents, such as octyl thioglycolate, gamma-mercapto propyltrimethoxysilane, and $C_{18}F_{17}CH_2CH_2SH$. When polymerizing with an electron beam or radiation, addition in particular of a polymerization initiator etc. is not required.

[0050]When obtaining fluorine-containing copolymer (I) by solution polymerization, if it does not have an adverse effect on a polymerization reaction, there is no restriction as a solvent. In a resin composition concerning this invention, fluorine-containing (meta) acrylate (A) and mono- (meta) acrylate (B) which are the composition monomers of fluorine-containing copolymer (I), In being equal to fluorine-containing (meta) acrylate (II) and mono- (meta) acrylate (III) respectively, A resin composition of this invention can be obtained by suspending a polymerization of fluorine-containing copolymer (I) in a stage where unreacted fluorine-containing (meta) acrylate (A) and mono- (meta) acrylate (B) remain, and carrying out addition mixing of polyfunctional monomer (IV) of the specified quantity after an appropriate time.

[0051]A resin composition of this invention Fluorine-containing copolymer (I), fluorine-containing (meta) acrylate (II), It is also possible to contain various additive agent (V)s and photopolymerization initiator (VI) if needed in addition to an essential ingredient called mono- (meta) acrylate (III) and polyfunctional monomer (IV).

[0052]A solvent for viscosity regulation as additive agent (V), light stabilizer-proof, colorant, A defoaming agent for applying to a coupling agent for raising adhesion with an optical transmission fiber core wire and a core wire uniformly, a leveling agent and a surface-active agent, a surface modifier for controlling the adhesion of an optical transmission fiber and a primary coating agent further, etc. are mentioned.

[0053]As a coupling agent, the Silang system, a titanium system, and a JIRUKO aluminate system are mentioned, In these, dimethyldimethoxysilane, dimethyl diethoxysilane, Methyl trimethoxysilane, dimethylvinyl methoxysilane, phenyltrimethoxysilane, Gamma-chloropropyltrimethoxysilane, gamma-chloropropyl methyl dimethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, gamma-mercapto propyltrimethoxysilane, Gamma-glycidoxypropyltrimethoxysilane, gamma-glycidoxy propyl methyl dimethoxysilane, Especially Silang systems, such as gamma-methacryloxypropyl methoxysilane, gamma-methacryloxypropylmethyl dimethoxysilane, gamma-acryloxypropyl methyl trimethoxysilane, and gamma-acryloxypropylmethyl dimethoxysilane, are preferred.

[0054]As a defoaming agent, a leveling agent, and a surface-active agent, a thing of a fluorine system is preferred. In aiming at reduction of a refractive index of resin produced by an active energy line hardening type resin composition concerning this invention hardening, improvement in transparency, plasticization, etc., As additive agent (V), it is a non-polymerizable fluorine compound (r is an integer of 1-4 and), for example, F_{2s} of $HO-(CH_2)_r-$

C_s+1 , in addition to said. s is an integer of 1-20 -- like -- fluoride alcohol and $HOOC-(CH_2)_t-$
 $C_u F_{2u+1}$ (t is an integer of 0, or 1-4, and) u is an integer of 1-20. like -- fluorination carboxylic

acid and fluorination polyether called common-name fluorine oil. A compound called a common-name fluorine system inert liquid object like $N(C_4F_9)_3$, perphloro decalin,

$C_8F_{17}OC_4F_9$, and C_9F_{20} can be used. As for a rate of this non-polymerizable fluorine compound additive agent occupied in an active energy line hardening type resin composition, since intensity of resin after hardening will fall if it adds too much, 30 or less % of the weight is preferred, and it is more preferred. [of 20 or less % of the weight]

[0055]An optical transmission fiber concerning this invention can be obtained by carrying out polymerization curing and forming a sheath agent by irradiating with activity energy lines, such as light, an electron beam, and radiation, after applying or impregnating an optical transmission fiber core wire with the above-mentioned activity ENARUGI line hardening resin constituent. Depending on the case, heat can also be used together as an energy line.

[0056]In using lights, such as ultraviolet rays, as an activity energy source, this industry -- publicly known photopolymerization initiator (IV), for example, IV-1:benzophenone,. IV-2 : An acetophenone, IV-3:benzoin, IV-4:benzoin ethyl ether, IV-5 : Benzoin isobutyl ether, IV-

6:benzyl methyl ketal, IV-7 : Azobisisobutyronitrile, IV-8:1-hydroxycyclohexylphenyl ketone, IV-9:2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-one, It is preferred to use IV-10:1-(4'-isopropylphenyl)-2-hydroxy-isobutane 1-one, IV-11:1-(4'-dodecyl-phenyl)-2-hydroxy-isobutane 1-one, etc. as a catalyst.

[0057]Photosensitizers, such as an amine compound or phosphorus compounds, can be added if needed, and a polymerization can be quickened more. A suitable rate of a photopolymerization initiator occupied in an active energy line hardening type resin composition concerning this invention is 0.1 to 7 % of the weight more preferably 0.01 to 10% of the weight.

[0058]In carrying out polymerization curing with an electron beam or radiation, it does not require addition in particular of a polymerization initiator etc. A solvent can be blended in order to control viscosity of a resin composition of this invention, spreading nature, and thickness like the above-mentioned. As such a solvent, if it does not have an adverse effect on the polymerization reaction nature of this invention constituent, there is no restriction in particular, but. An alcohol system of methanol, ethanol, isopropyl alcohol, etc., Ketone systems, such as acetone, methyl ethyl ketone, and methyl isobutyl ketone, Ester systems, such as methyl acetate, ethyl acetate, and butyl acetate, chloroform, Chlorine systems, such as dichloroethane and a carbon tetrachloride, and benzotrifluoride, KURORU benzotrifluoride and a m-xylene hexa flora -- low boilers, such as ide, tetrachlorodifloroethane, 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane, and trichloromonofluoromethane, are preferred from a point of workability.

[0059]When an optical fiber core wire is applied or impregnated with an active energy line hardening type resin composition of this invention as a solution dissolved in a solvent, before starting polymerization curing, a process which carries out desolventization with heating or decompression ordinary temperature or if needed is needed. When carrying out heating removal of the solvent, in order not to cause a heating polymerization of a monomer etc., it is preferred to carry out below 80 **.

[0060]As a method of applying an energy-line hardening resin constituent concerning this invention to a substrate, this industry -- publicly known various methods, for example, brush coating, an applicator, and a bar coating machine. A spray coating method by the applying method by roller brushes or a roll coater, air spray, or an airless spray coating machine, It is desirable to be able to use a flow-coating method (flow coat) by shower coating machine or a curtain flow coater, dip coating, casting method, a spinner coating method, etc., and to use properly suitably according to construction material of an optical transmission fiber core wire, etc.

[0061]In making a core wire of an optical transmission fiber of this invention apply and harden a resin composition of this invention, An optical transmission fiber core wire is continuously immersed in a tank containing this resin composition, and is pulled up to it, How to remove a

solvent if needed, irradiate with an activity energy line, and carry out curing formation of the sheath portion, Or continuation spreading is carried out through an optical transmission fiber core wire at a cap which can supply this resin composition continuously, this **** industry this shown in DT2,459,320, JP,53-139545,A, etc., such as the method of irradiating with an activity energy line and carrying out curing formation of the sheath portion after removing a solvent if needed, -- a publicly known method can be used.

[0062]a case where polymerization curing of the sheath portion of an optical transmission fiber of this invention is carried out -- this industry -- publicly known. Germicidal lamp glass, a fluorescent lamp for ultraviolet rays, a carbon arc, a xenon lamp, a high-pressure mercury-vapor lamp for a copy, A medium voltage or a high-pressure mercury-vapor lamp, an ultrahigh pressure mercury lamp, an electrodeless lamp, a metal halide lamp, An electron beam by ultraviolet rays which use available light etc. as a light source or a scanning-type, and a curtain type electron beam acceleration way, etc. can be used, and when thickness is the ultraviolet curing of a coating layer of 5 micrometers or less, it is preferred to glare under inert gas atmospheres, such as nitrogen gas, in respect of increase in efficiency of a polymerization.

[0063]As an optical transmission fiber core wire in this invention, plastic systems, such as a quartz system and polymethylmethacrylate, deuteration polymethylmethacrylate, polyethyl methacrylate, polystyrene, and polycarbonate, are mentioned.

[0064]In formation of a sheath component of an optical transmission fiber, when a thermofusion thing of conventional heat-hardened type silicone resin or a fluorine polymer like the above was used, there was a fault that contraction of a sheath component after hardening produced micro bending on an optical transmission fiber, and produced remarkable path loss owing to. However, if a resin composition concerning this invention is used, since there are no above problems, there are quality of an optical transmission fiber and an advantage in the financial side of improvement in a yield.

[0065]since an optical transmission fiber of this invention is markedly boiled in respect of the adhesion of a core part and a sheath portion as compared with the conventional thing and it excels, there is an advantage of also bearing a service condition accompanied by an intense vibration and crookedness.

[0066]There is an advantage in respect of [that a drawing speed of an optical transmission fiber will be a second in 3-6 m /, and manufacture speed of an optical transmission fiber increases 3 to 5 times over the past by use of a resin composition furthermore applied to this invention] production.

[0067]Since transparent resin whose refractive index is about 1.33 when an optical transmission fiber of this invention adjusts a rate of each constituent of a resin composition of this invention was obtained, high-numerical-aperture-izing and large caliber-ization were attained.

[0068]

[Embodiment of the Invention]Next, the suitable embodiment of this invention is described. first fluorine-containing (meta-) acrylate, isobornyl (meta-) acrylate, and/or JISHIKURO pentenyl (meta-) acrylate, such as $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$. It is made to react under the existence of a photopolymerization initiator, and a fluorine-containing copolymer is obtained.

[0069]To this fluorine-containing copolymer (I), fluorine-containing (meta) acrylate (II)s, such as $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$, In isobornyl (meta) acrylate and/or JISHIKURO pentenyl (meta) acrylate (III), and a molecule, polyfunctional monomer (IV)s, such as propyleneglycol di (meth) acrylate containing a methyl group, are mixed, and a resin composition is manufactured.

[0070](III):(IV)s are 1:1000-95:5, (II): [(III)+(IV)] is 50:50 to 1000:1, and (I): [(II)+(III)+(IV)] sets the mixing ratio in this case to 1:99 to 10000:1. The above-mentioned photopolymerization initiator is added 0.1 to 7% of the weight among a resin composition.

[0071]In addition, a chain transfer agent, light stabilizer-proof, colorant, a coupling agent, a defoaming agent, a leveling agent, a surface-active agent, etc. can be suitably blended into a resin composition. An optical transmission fiber can be obtained by applying or impregnating optical fiber core wires, such as quartz, with the solution made to dissolve this resin composition in a solvent, carrying out desolventization to ordinary temperature or 80 °C or less with heating and decompression, irradiating with an activity energy line, and hardening a sheath component.

[0072]

[Example]Next, although the concrete synthetic example of this invention and an example are described, of course, it is not that to which this invention is limited in any way by this explanation. The inside of a sentence "part" and "%" shall be weight references.

[0073]The method estimated next the performance of the hardening resin obtained by the exposure of the activity energy line.

The evaluation polymethylmethacrylate board of adhesion [Mitsubishi Rayon Co., Ltd. make bitter taste rewrite (trade name)-L-#001 and 2 mm of board thickness], Coating of the activity energy-line hardening resin concerning this invention was carried out so that hardening layer thickness might be set to 100 micrometers to a polystyrene plate [2 mm of Dow Chemical Co. Styron (trade name) board thickness], and a glass plate (5 mm of board thickness).

[0074]It was made to harden by a part for conveyor speed 200m/min, using a high-pressure mercury-vapor lamp 160 W/cm² light condensing type as a source of an activity energy line. In the case of comparative thermofusion type fluorine-containing resin, the 100-micrometer-thick film was obtained from hot press by the pressure of 100 kg/cm² for 5 minutes at 200 °C, this was put on each substrate side, and it stuck by pressure and laminated under the conditions of

5 kg/cm² for 10 seconds at 230 °C.

[0075] Thus, the adhesion test of the obtained sample was evaluated in accordance with the valuation basis by JIS5400.

[0076]

[Table 1]

評価点数	傷 の 状 態
10	切り傷の1本ごとが、細くて両側が滑らかで、切り傷の交差と正方形の一目一目にはがれがない
8	切り傷の交点にわずかなはがれがあつて、正方形の一目一目にはがれがなく、欠損部の面積は全正方形面積の5%以内
6	切り傷の両側と交点とにはがれがあつて、欠損部の面積は全正方形面積の5～15%
4	切り傷によるはがれの幅が広く、欠損部の面積は全正方形面積の15～35%
2	切り傷によるはがれの幅は4点よりも広く、欠損部の面積は全正方形面積の35～65%
0	はがれの面積は全正方形面積の65%以上

[0077] The optical transmission ability of the evaluation optical transmission fiber of optical transmission nature measured and evaluated path loss (dB/km) by the thing of the same type as the device shown in Drawing 4 of JP,58-7602,A. The measuring condition is as follows.

[0078]

Interference filter (dominant wavelength) 650 micrometers Overall length of an optical transmission fiber 5m The length of cut of an optical transmission fiber 4m Bobbin diameter In order to evaluate the adhesion and tough nature of a matrix to a 190-mm mandrel test light transmission fiber core wire, The optical transmission fiber was twisted around a mandrel 5 mm in diameter, it expanded under the microscope, the existence of generating of the adhesion of an optical transmission fiber core wire and a matrix and the crack of a matrix portion was observed, and the three-stage like the following estimated.

[0079] Evaluation items 3: Generating of a crack etc. is not observed in change and the sheath portion of the adhesion between a core part and a sheath portion at all.

2: As for a crack etc., generating is slightly observed in change and/or the sheath portion of adhesion between a core part and a sheath portion.

[0080] 1: Generating of a crack is observed in exfoliation and/or a sheath portion between a core part and a sheath portion.

Henceforth, all the cable addresses of a compound shall show the above-mentioned compound. It is shown that A after a cable address is an acrylate compound, and M is a methacrylate compound.

[0081]The synthetic cooling capacitor of /b-5/[(A)] b-4(A) =90/8 / synthetic example 1a-12 (%) copolymer, To 500-ml 4 mouth round bottom flask provided with the thermometer and the agitator, it is a-1. 180 g, b-5(A)18g, b-4(A)2g, and 1 g of azobisisobutyronitrile (azobisuisobutironitoriru is called henceforth.) were ****(ed), and it stirred for 15 minutes at 70 ** under N₂ gas atmosphere. The consistency mass polymerization thing was taken out out of the system at the time of heat.

[0082]Mn of styrene conversion of the molecular weight calculated from GPC was 460,000.

Polymer was transparent under 25 ** atmosphere, and refractive-index n_D^{25} was 1.370.

The molecular weight and refractive index of a fluorine polymer which were compounded like the synthetic example 2 - 14 or less synthetic example, and the synthetic example 1 are summarized in Table 2 and 3, and are described.

[0083]

[Table 2]

合成例	共重合組成 (%)	分子量 \overline{M}_n (スチレン 換算)	屈折率 n_D^{25}	外観 (25°C)
2	a-1/b-5 (A) = 90/10 (%)	43万	1.372	A
3	a-1/b-2 (A) = 70/30 (%)	52万	1.407	A
4	a-2/b-3 (M) = 95/5 (%)	26万	1.362	A
5	a-1/b-4 (A) = 90/10 (%)	31万	1.373	A
6	a-1/t-ブチルメタ クリレート = 90/10 (%)	39万	1.373	B
7	a-1/b-5 (M) = 50/50 (%)	40万	1.432	A
8	a-33/2-エチルヘキ シルアクリレート = 60/40 (%)	19万	1.425	B
9	a-26/b-1/b-7 = 98/1/1 (%)	24万	1.412	A

[0084]

[Table 3]

合成例	共重合組成 (%)	分子量 M_n (スチレン 換算)	屈折率 n_D^{25}	外観 (25°C)
10	$a-23/b-5(M)$ $=75/25(\%)$	23万	1.388	A
11	$a-1/i$ -プロピル アクリレート $=90/10(\%)$	42万	1.370	B
12	$a-1$ /ポリプロピレン グリコールメタク リレート (分子量1000) $=80/20(\%)$	38万	1.385	B
13	$a-1$ /メチルメタクリ レート $=90/10(\%)$	42万	—	C
14	$a-1$ $=100(\%)$	40万	—	D

[0085]*) -- appearance A:transparence B: -- there is a little muddiness merely.

[0086]C: There is muddiness considerably.

D: The synthetic cooling capacitor of synthetic example 15a-1 / b-5(A)/n-butyl acrylate =90/5/opaque 5 (%) copolymer, To 500-ml 4 mouth round bottom flask provided with the thermometer and the agitator, it is a-1. 90 g, b-5 (A) 5 g, 5 g of n-butyl acrylate, 0.5 g of octyl thioglycolate, azobisisobutironitoriru0.3g, and 230 g of 1,1,1-trichloroethane were ****(ed), and it reacted at 80 ** under N_2 gas atmosphere for 10 hours. It distilled off under decompression of a solvent and target transparent polymer was obtained. It was $M_n=120,000$ and $n_D^{25}=1.373$.

[0087]The molecular weight and refractive index of a fluorine polymer which were compounded like 16 to 18 or less synthetic example and the synthetic example 15 are summarized in Table 4, and are described.

[0088]

[Table 4]

合成例	共重合組成 (%)	分子量 \bar{M}_n (スチレン 換算)	屈折率 n_D^{25}	外 観 (25°C)
16	a-1/b-4(M)/ 2-ヒドロキシプロピル アクリレート = 80/13/7 (%)	8 万	1.386	A
17	a-11/b-6(A) = 70/30 (%)	13 万	1.400	A
18	a-1/エチルアクリ レート = 80/20 (%)	9 万	—	C

[0089]**: The valuation basis of appearance is the same as it of Table 1.

In the 500-ml glass cylinder flask provided with the synthetic agitator of synthetic example 19a-1 / b-3(M) = 93/7 (%) copolymer. a-1 It is IV-9 as 372 g, b-3(M) 28g, and a photopolymerization initiator. Having ****(ed) 0.72 g and stirring at 60 **, it irradiated with high-pressure mercury-vapor lamp 80 W/cm¹ light from the side, and reacted for 16 seconds. A 10000-cps viscous polymer was obtained at 50 ** by this operation. Polymer was transparent in 25 ** atmosphere, molecular weight \bar{M}_n by GPC was 36,000, and refractive-index n_D^{25} was 1.365. The residual unreacted monomer by gas chromatography was 17% among the whole quantity.

[0090]The viscosity of the fluorine-containing copolymer compounded like the synthetic example 20 - the example 19 of 28 composition, an unreacted monomer survival rate, etc. are summarized in Table 5, and are shown.

[0091]

[Table 5]

合成例	共重合組成 (%)	照射時間 (秒)	未反応モノマー 残存量 (%)	粘度 (CPS/25°C)	屈折率 n_D^{25}	外観 (25°C)
20	a-1/b-3 (M) = 93/7 (%)	10	29	6,000	1.365	A
21	a-1/b-5 (A)/b-4 (A) = 90/9/1 (%)	16	13	8,700	1.369	A
22	a-38/b-3 (A)/b-4 (M) = 80/17/3 (%)	8	36	5,700	1.368	A
23	a-1/t-ブチルメタ/クリレート b-4 (A) = 60/36/4 (%)	20	3	12,000	1.418	A
24	a-1/b-7 (A)/b-4 (A) = 95/5/2 (%)	5	42	2,000	1.362	A
25	a-1/b-5 (M)/b-4 (M) = 85/10/5 (%)	7	38	3,600	1.377	A
26	a-2/b-5 (A)/b-4 (A) = 90/7/3 (%)	10	27	5,800	1.370	A
27	a-1 = 100 (%)	10	29	7,000	—	D
28	a-1/メチルメタクリレート = 90/10 (%)	10	22	6,400	—	C

註：外観の評価基準は表 - 1 のそれと同じである。

[0092]The examples 1-15 of manufacture, and the examples 1-10 (manufacture of an active energy line hardening type resin composition) of comparison manufacture Fluorine-containing copolymer (I) obtained in the synthetic examples 1-28, fluorine-containing (meta) acrylate (II), mono- (meta) acrylate (III), polyfunctional monomer (IV), additive agent (V), and photopolymerization initiator (VI) were used, and the active energy line hardening type resin composition was prepared.

[0093]Examples 1-15 and the comparative examples 1-10 -- the adhesion over the

polymethylmethacrylate board of this resin composition, a polystyrene plate, and a glass plate and the various characteristics at the time of presenting the matrix of an optical transmission fiber are summarized in Table 6, Table 7, Table 8, Table 9, and Table 10, 11, and 12, and are shown.

[0094]When an active energy line hardening type resin composition was used, the optical transmission fiber core wire was continuously immersed during the bath of this resin composition, and it pulled up, and with 300-m the drawing speed for /, it irradiated with ultraviolet rays with 160 W/cm high-pressure mercury-vapor lamp condensing type 3 lights, and the optical transmission fiber was formed.

[0095]The optical transmission fiber shown in the comparative example was formed by applying to an optical transmission fiber core wire the fluorine system polymer by which melting was carried out, and carrying out air cooling at the temperature shown in front. Hardening of the silicone resin shown in the comparative example was carried out on 150 ** and the conditions for 1 minute. The drawing speed of the optical transmission fiber in this case is a part for 3-m/.

[0096]In the optical transmission fiber which uses polymethylmethacrylate and polystyrene as a core component, 500 micrometers in diameter of a core wire and the thickness of the sheath portion were 40 micrometers. In the optical transmission fiber which uses quartz as a core component, 250 micrometers in diameter of a core wire and the thickness of the sheath portion were 30 micrometers.

[0097]The optical transmission fiber to which it is supposed in a table that RM and PS use polymethylmethacrylate and polystyrene as a core wire, respectively, and the optical transmission fiber in which G uses quartz as a core wire are shown, respectively.

[0098]

[Table 6]

実施例 及び 比較例	活性エネルギー線硬化型樹脂組成物							屈折率 n_D^{25}
	I (部)	II (部)	III (部)	IV (部)	V (部)	VI (部)	粘度 (CPS/25°C)	
実施例 1	合成例 1 の 化合物 40	a-1 52	b-5 (A) 4	c-9 (A) 4	—	VI-9 3	8,700	1.371
" 2	" 40	" 52	" 4	" 4	γ-メルカプトプロピル トリメトキシシラン 0.3	" 3	8,700	1.372
" 3	" 30	a-1 52	b-5 (A) 11 b-4 (A) 3	" 4	—	" 3	6,100	1.371
" 4	合成例 2 の 化合物 70	a-33 20	b-5 (A) 6	c-6 (A) 4	—	" 3	9,000	1.377
" 5	" 70	" 20	" 6	" 4	γ-クロロプロピルトリ メトキシシラン 0.2	" 3	9,000	1.378
" 6	合成例 6 の 化合物 20	a-1 72	b-3 (M) 4	c-17 (A) 4	—	VI-10 3	3,500	1.372
" 7	合成例 15 の 化合物 50	a-23 30	b-5 (A) 7 b-4 (M) 10	c-6 (M) 3	—	VI-9 4	4,000	1.383

[0099]

[Table 7]

実施例 及び 比較例	密 着 性			光 伝 送 フ ァ イ バ ー		
	ポリメチルメタ クリレート板	ポリスチレ ン板	ガラス板	種 類	伝送損失 (dB/Km)	マンドレル 試 験
実施例 1	10	10	10	PM PS G	300 300 0.2	3 3 3
" 2	10	10	10	PM PS G	290 310 0.1	3 3 3
" 3	10	10	10	PM PS G	293 300 0.1	3 3 3
" 4	10	10	8	PM PS G	298 320 0.2	3 3 2
" 5	10	10	10	PM PS G	290 305 0.1	3 3 3
" 6	10	10	8	PM PS G	330 360 0.3	3 3 2
" 7	10	10	8	PM G	340 0.3	3 2

[0100]

[Table 8]

実施例 8	合成例 15 の 化合物 50	a-23 30	b-5(A) 7 b-4(M) 10	c-6(M) 3	メガファアツク F-177 *	VI-9 4	3,900	1.384
' 9	合成例 17 の 化合物 60	a-11 20	b-6(A) 10	c-17(A) 10	—	VI-11 3	3,300	1.409
' 10	' 60	a-11 20	b-5(M) 5 b-4(A) 5	c-17(A) 10	—	' 3	3,200	1.409
' 11	合成例 19 の 化合物 30	a-1 60	b-3(M) 4	c-9(A) 6	—	VI-9 4	4,800	1.369
' 12	合成例 21 の 化合物 50	a-1 45	b-5(A) 4.5 b-4(A) 0.5	c-17(A) 3	—	' 3	3,600	1.370
' 13	合成例 23 の 化合物 30	a-7 50	b-6(M) 15	c-8(A) 5	—	' 4	2,900	1.416
' 14	合成例 25 の 化合物 100	—	—	c-9(A) 6	—	' 3	3,500	1.380
' 15	合成例 21 の 化合物 50	a-1 45	—	c-17(A) 5	—	' 3	3,700	1.370

[0101]

[Table 9]

実施例 8	10	10	10	PM G	320 0.1	3 3
9	10	10	8	PM G	320 0.2	3 2
10	10	10	10	PM G	300 0.1	3 3
11	10	10	8	PM PS G	310 330 0.2	3 3 2
12	10	10	10	PM PS G	300 315 0.1	3 3 3
13	10	10	8	PM G	305 0.2	3 2
14	10	10	10	PM PS G	300 300 0.1	3 3 3
15	10	10	10	PM PS G	295 310 0.1	3 3 3

[0102]

[Table 10]

比較例 1	合成例 1 の 化合物 60	—	—	c-9 (A) 40	—	VI-9 3	10.000	—
2	合成例 13 の 化合物 40	a-1 52	b-5 (A) 4	c-9 (A) 4	—	VI-9 3	8.400	1.376
3	合成例 14 の 化合物 40	a-1 52	b-5 (A) 4	c-9 (A) 4	—	VI-9 3	7.700	測定不能 (白化)
4	合成例 27 の 化合物 50	a-1 40	b-5 (A) 4 b-4 (A) 2	c-9 (A) 4	—	VI-9 3	3.000	測定不能 (白化)
5	合成例 28 の 化合物 60	a-1 30	メチルメタ クリレート 6	c-9 (A) 4	—	VI-9 3	4.100	測定不能 (白化)
6	—	a-1 100	—	c-9 (A) 4	—	VI-9 3	10	1.340
7	—	a-11 100	—	c-17 (A) 6	—	VI-11 4	12	1.342

* メガファアツク F-177 は大日本インキ化学工業㈱のフツ素系界面活性剤である。

[0103]

[Table 11]

比較例 1	4	4	2	PM PS G	測定不能 " "	1 1 1
2	4	4	2	PM PS G	950 970 26	1 1 1
3	4	2	2	PM PS G	測定不能 " "	1 1 1
4	4	4	2	PM PS G	測定不能 " "	1 1 1
5	8	8	2	PM PS G	測定不能 " "	1 1 1
6	2	2	2	PM PS G	1000 1000 96	1 1 1
7	2	2	0	PM PS G	1000 970 78	1 1 1

[0104]

[Table 12]

比較例	材 質	屈折率	密 着 性			光伝送ファイバー		
			ポリメチルメタ クリレート板	ポリスチ レン板	ガラス板	種 類	伝送損失 (dB/Km)	マンドレル 試 験
8	テトラフロロエチレン/ヘキサ フロロプロピレン共重合体 溶融温度 325℃	1.345	4	4	2	PM PS G	660 970 50	1 1 1
9	α-22の塊状重合体 溶融温度 130℃	1.392	6	4	0	PM PS G	620 730 75	1 1 1
10	熱硬化型シリコン樹脂	1.401	4	4	0	PM PS G	870 950 0	1 1 1

[0105]

[Effect of the Invention]the optical transmission fiber which uses activity energy-line hardening resin concerning this invention for a matrix has the optical transmission nature which was markedly alike and was superior to the conventional thing so that clearly from Table 6 - 12.

[Translation done.]